

De la arena a la oblea de silicio

José R. Fermín

Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo Venezuela.
Escuela de Ing. Industrial, Facultad de Ingeniería, Universidad Rafael Urdaneta, Maracaibo, Venezuela.
Correo electrónico: jfermin70@gmail.com

Recibido: 14-04-2018

Aceptado: 03-07-2018

Resumen

En éste trabajo se presenta una breve revisión sobre los aspectos más relevantes detrás de la tecnología solar, antes que una celda solar se produzca: la manufactura de la oblea de silicio. Debido a sus propiedades electrónicas y ópticas, el silicio es el material más utilizado en toda la industria microelectrónica y fotovoltaica. La producción de una oblea de silicio no es una tarea simple, ya que los procesos involucrados son complejos y costosos: 1) extracción del silicio a partir de la arena; 2) purificación del silicio primario; 3) cristalización; 4) manufactura de la oblea. Luego de una breve reseña histórica y de algunas aplicaciones del silicio, se describen brevemente los cuatro procesos básicos de la manufactura de una oblea de silicio para fines fotovoltaicos.

Palabras clave: Oblea de silicio; silicio metalúrgico; procesamiento del silicio; Czochralski

From the sand to the silicon wafer

Abstract

In report, a brief review on the main aspects behind the solar technologies, before a solar cell is produced: silicon wafer manufacture. Due to the electronic and optical properties, silicon is the most employed material in whole electronic and photovoltaic industries. The production of a silicon wafer for solar cell applications is not a simple task, since several complex and expensive processes are involved: 1) extraction of silicon from sand; 2) purification of the raw silicon; 3) crystallization; 4) wafering. After a short journey through history and some applications of silicon, we describe all four processes in the silicon wafer production for photovoltaic needs.

Keywords: Silicon wafer; metallurgical-grade silicon; silicon processing; Czochralski

Introducción

Desde el descubrimiento de la fotoconductividad en selenio (se), por W. Smith en 1873, la posibilidad de utilizar luz para producir energía eléctrica llamó la atención de la comunidad científica y de ingeniería. Pocos años después (1876), William Adams y Richard Day observaron por primera vez corriente fotovoltaica en selenio. Pero no fue sino hasta 1883, cuando el científico norteamericano Charles E. Fritts inventó lo que se conoce como el antecesor de la celda solar moderna. El experimento de Fritts consistía en una película de selenio de entre 25-125 micras, intercalada entre una lámina de oro y una base de metal normal (por ejemplo, cobre o latón), y a la cual se le hacía incidir luz natural (ver Figura 1). Contactos en la lámina de selenio permitían medir la corriente generada, la cual era almacenada en una batería para su uso posterior. Sin embargo, no más de 0.1% de la luz era convertida en energía eléctrica, por lo que los esfuerzos de los científicos e ingenieros se concentró en el estudio de nuevos materiales con mejores propiedades fotovoltaicas. Durante las siguientes décadas, el progreso teórico-experimental en mecánica cuántica y física del estado sólido, permitió que la primera celda fotovoltaica basada en una unión p-n de silicio se reportara en 1941 por Ohl, y colaboradores, y patentada en 1946. La fotocelda de Ohl presentó una eficiencia de conversión de 1%. Una década después, Daryl Chapin, Calvin Fuller y Gerald Pearson de Laboratorios Bell, crearon una celda fotovoltaica de silicio tipo-p y tipo-n con eficiencias cercanas a 4.5% y 6%, respectivamente [1]. Luego en 1960, los ingenieros de *Hoffman Electronics* lograron incrementar la eficiencia de la celda de silicio tipo-n encima de [2]; y

solo años después, Gunnar Michelson, también de *Hoffman Electronics*, presenta el primer arreglo de celdas solares [3]. Estos hechos han sido considerados por muchos historiadores de la ciencia como el inicio del multimillonario mercado semiconductor. Hasta nuestros días, el silicio se ha transformado en el material más empleado en la industria microelectrónica y fotovoltaica.

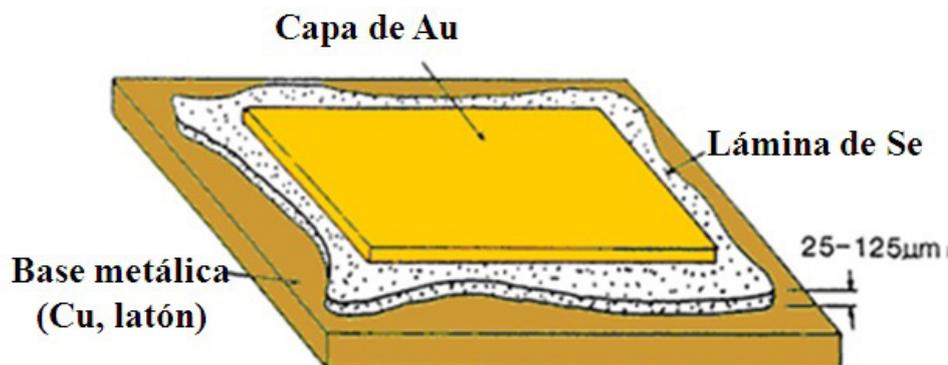


Figura 1. Prototipo de celda fotovoltaica de Fritts.

Algunas propiedades y usos del silicio

Descubierto por Jöns Jacob Berzelius en 1823, el silicio es el elemento abundante en La Tierra, después del oxígeno, tiene número atómico 14 y su fórmula química es Si. Este elemento no es propiamente un metal, sino más bien un semiconductor ó metaloide con propiedades intermedias entre un dieléctrico y un metal. Esta característica particular ha tornado al silicio en el material más demandado en la industria electrónica. El silicio no se encuentra de manera natural en su forma nativa, sino en forma de compuestos tales como sílice (SiO_2), amatista, obsidiana, antracita y el cuarzo. El más común, por su abundancia es el sílice, o arena de cuarzo. Entonces se requieren de varios procesos físicos y químicos para obtener el silicio policristalino (poli-silicio) y cristalino (c-silicio), requeridos para propósitos industriales. El silicio es un material muy versátil, con múltiples aplicaciones. Entre estas podemos destacar [4-8]:

1. compuestos de acero y vaciados de hierro,
2. producción de materiales primarios para aplicaciones fotovoltaicas y microelectrónicas
3. preparación de cerámicas, cementos y vidrios
4. carburos de silicio para materiales abrasivos
5. materiales para aplicaciones odontológicas

Desde el punto de vista químico, el silicio comparte propiedades con el carbono (C), confiriendo al silicio propiedades más específicas, tales como aplicaciones biomédicas y terapéuticas. El silicio es un componente vital del tejido orgánico, y se encuentra en nuestro organismo en forma de sílice. Es fundamental en la constitución de la estructura de nuestro cuerpo: huesos, músculos, uñas, piel, tejido conectivo, etc. Por esta razón es muy empleado en la elaboración de implantes. Nuestro organismo no es capaz de absorber el silicio en forma natural, sin embargo, se puede consumir como sílice orgánico, y tiene muchas aplicaciones en terapias homeopáticas, reparación y regeneración celular, y en el tratamiento de muchas enfermedades. Inclusive, se cree que la arterioesclerosis puede estar relacionada con deficiencias de silicio.

Obteniendo silicio a partir de la arena de cuarzo

La fase primaria en la extracción de silicio a partir de la arena es la producción de silicio grado metalúrgico. Esta fase se lleva cabo a través de un proceso de reducción metalúrgico. Consiste en fundir

la sílice en presencia de un agente reductor, en este caso carbón mineral, en un horno de arco eléctrico y a una temperatura por encima del punto de ebullición del SiO_2 ($> 2500^\circ \text{C}$). Durante el proceso, el oxígeno se desprende de la sílice y es atrapado por el carbono para formar monóxido de carbono, de acuerdo con la reacción



En la práctica esta reacción suele ser más complicada, generando también otros sub-productos tales como carburos de silicio y SiO . El monóxido es extraído posteriormente del horno, dejando en el fondo un depósito líquido de silicio. El cual es extraído y enfriado lentamente. Finalmente es pulverizado en granos de diferentes tamaños y transportado para sus diferentes usos. El silicio así producido es llamado silicio grado-metalúrgico (mg-Si), por la cantidad de impurezas metálicas que contiene (Al, Fe, Mn, Ti, Ni), y otras no-metálicas de menor concentración (carbono, boro, fósforo) [9]. Este producto tiene una pureza de 98-99 % (0.01 ppm) y un costo aproximado de 1-2 USD/Kg. En la Figura 2 se muestra un esquema típico del proceso industrial para la producción de silicio grado-metalúrgico. Una descripción más detallada de éste proceso puede encontrarse en la literatura especializada [10]. El silicio metalúrgico es mayormente empleado en la producción de compuestos ferrosos, aleaciones de fundición, aceros y materiales abrasivos ricos en carburos de silicio, sin embargo debido a su alto grado de impurezas metálicas, no es útil para aplicaciones microelectrónicas y fotovoltaicas, las cuales requieren altos grados niveles de pureza del orden de 0.001 ppm o mayores.

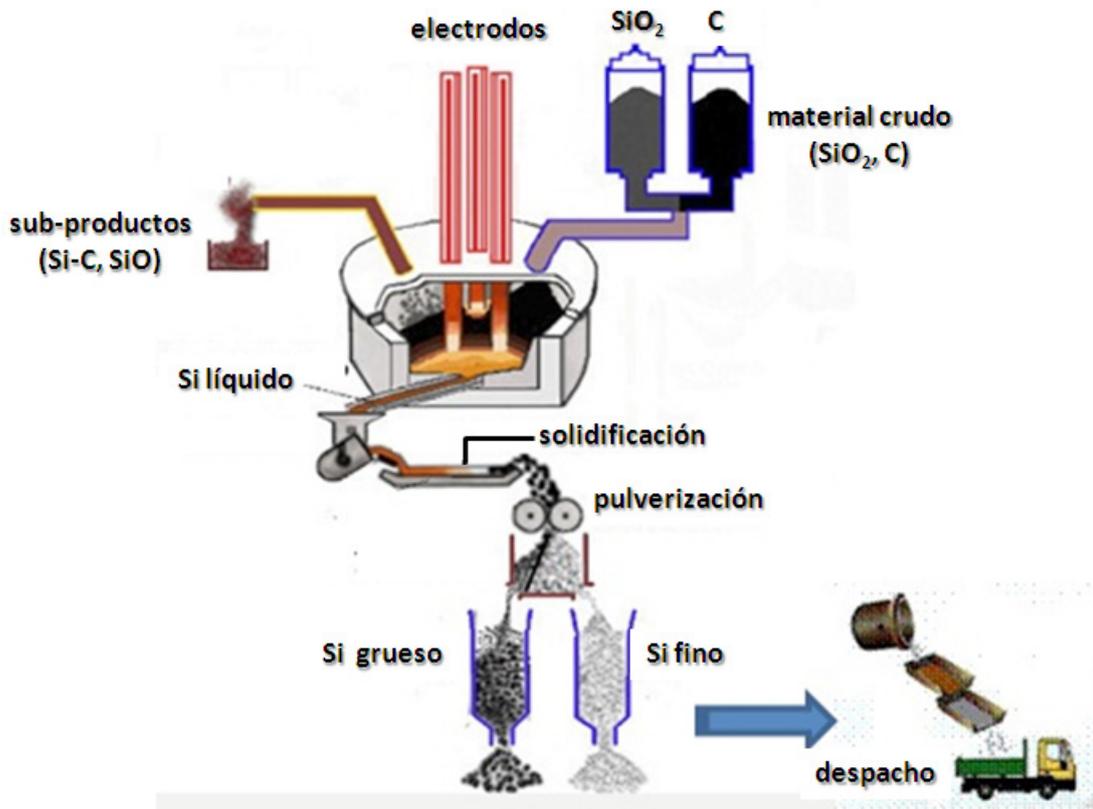


Figura 2. Proceso industrial empleado en la producción de silicio.

El silicio de alta pureza es obtenido a partir de la purificación del mg-Si. A continuación se describen los dos procesos más utilizados: a) método de Siemens; b) ruta metalúrgica. El proceso de Siemens se resume en la Figura 3. Primero, el silicio grado-metalúrgico triturado en partículas finas, es fluidizado en ácido hidrociorídrico (HCl) a 300°C para producir triclorosilano (SiHCl_3), de acuerdo a la reacción química



El SiHCl_3 es un líquido rico en silicio y se le denomina también triclorosilano grado-semiconductor. El triclorosilano se destila en una serie de columnas de destilación verticales, y luego purificado en un reactor de Siemens a una temperatura del orden de $\sim 1150^\circ\text{C}$ – 1200°C . Triclorosilano grado semiconductor destilado es luego dirigido a un reactor de Siemens, donde el silicio es depositado en una semilla de silicio puro en forma de U-invertida, y purificado siguiendo la reacción inversa

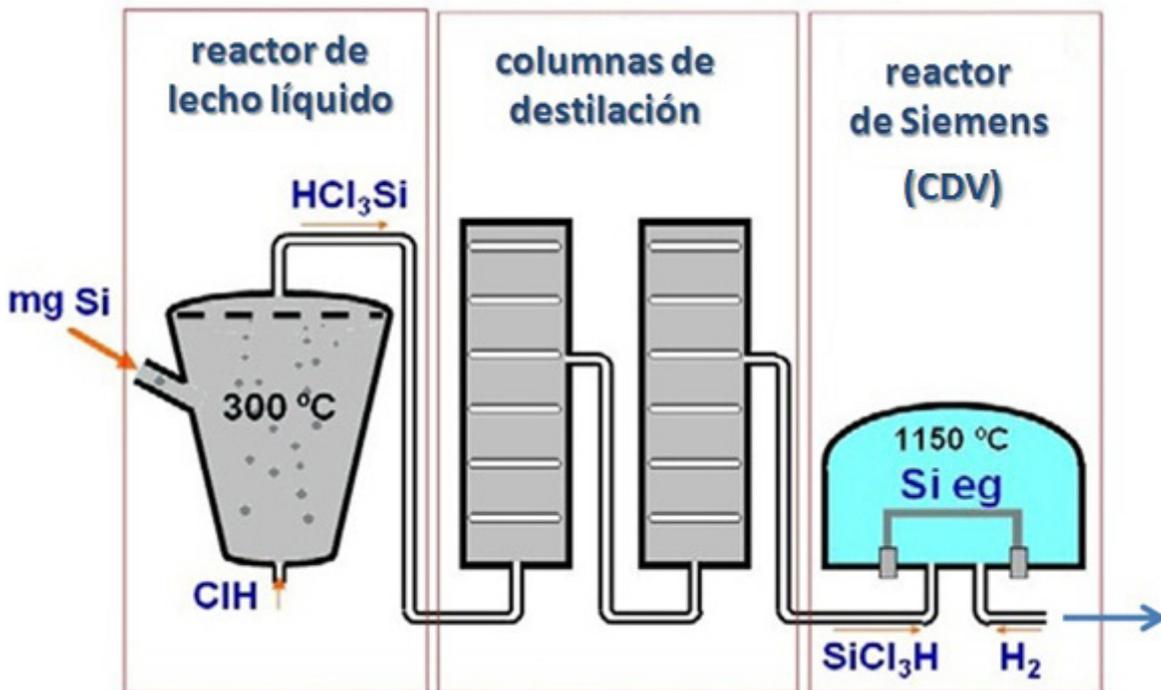


Figura 3. Proceso de Siemens para producir silicio grado electrónico o solar.

El producto de éste proceso es silicio policristalino ó poli-Si con nivel de pureza 99.999% (0.0001 ppm) o menor. A este silicio se le denomina también silicio grado solar ó electrónico (eg-Si). La purificación del silicio mediante el método Siemens requiere de mucha energía, por lo que es altamente costoso, con precios del orden de 60-70 USD/Kg. Un método menos costoso para obtener silicio grado-electrónico a partir del silicio metalúrgico, es la refinación vía ruta metalúrgica. Consiste básicamente en la remoción de las impurezas (Al, Fe, Mn, Ti, Ni, B, P, O y C) de la matriz de silicio grado-metalúrgico. La clave en éste proceso de refinación es la técnica de la solidificación direccional en horno de zona [11]. En la refinación del silicio u otros materiales, la solidificación direccional es un proceso controlado en temperatura, siguiendo una regla empírica llamada regla de Chvorinov [12]

$$t_s = K \left(\frac{V}{A} \right)^2 \quad (4)$$

donde t_s , es el tiempo de solidificación, V y A el volumen y el área transversal del lingote, respectivamente. K es una constante que depende de la geometría del molde y las propiedades termodinámicas del material fundido, y se mide en unidades de s/cm^2 . La regla de Chvorinov ha sido adoptada como un estándar en el diseño de moldes para el vaciado de metales y semiconductores. La barra de silicio es fundida a una temperatura de 1500°C (temperatura de fusión del Si es 1414°C), a medida que desciende lentamente dentro del horno. El silicio líquido se enfría a medida que alcanza el fondo de un

molde de cuarzo o de grafito, a una temperatura de aproximadamente 1000°C , mientras gran parte de las impurezas metálicas se separan alcanzando la parte superior del molde.

De aquí se obtiene silicio policristalino de alta calidad (HQ-Si), pero con impurezas no metálicas presentes. Retirar estas impurezas no metálicas del semiconductor no es tarea fácil, ya que el coeficiente de segregación del no-metal en el semiconductor es muy alto. En una segunda fase, el HQ-Si es sometido a dos sub-procesos de refinación: a) al vacío y b) con plasma en molde frío, para eliminar las impurezas remanentes [13]. Estos sub-procesos se repiten sucesivamente hasta lograr silicio grado-solar o electrónico que se requiere para la industria. Las rutas metalúrgicas son susceptibles de combinarse con otras técnicas de refinación para mejorar la eficiencia, por lo que se espera que la purificación de silicio mediante rutas metalúrgicas se convierta en la técnica dominante en la industria electrónica y fotovoltaica, con un precio de producción es de aproximadamente 18-20 USD/Kg. La Figura 4 muestra un esquema en bloques del proceso de obtención de silicio solar/electrónico a partir de silicio metalúrgico.

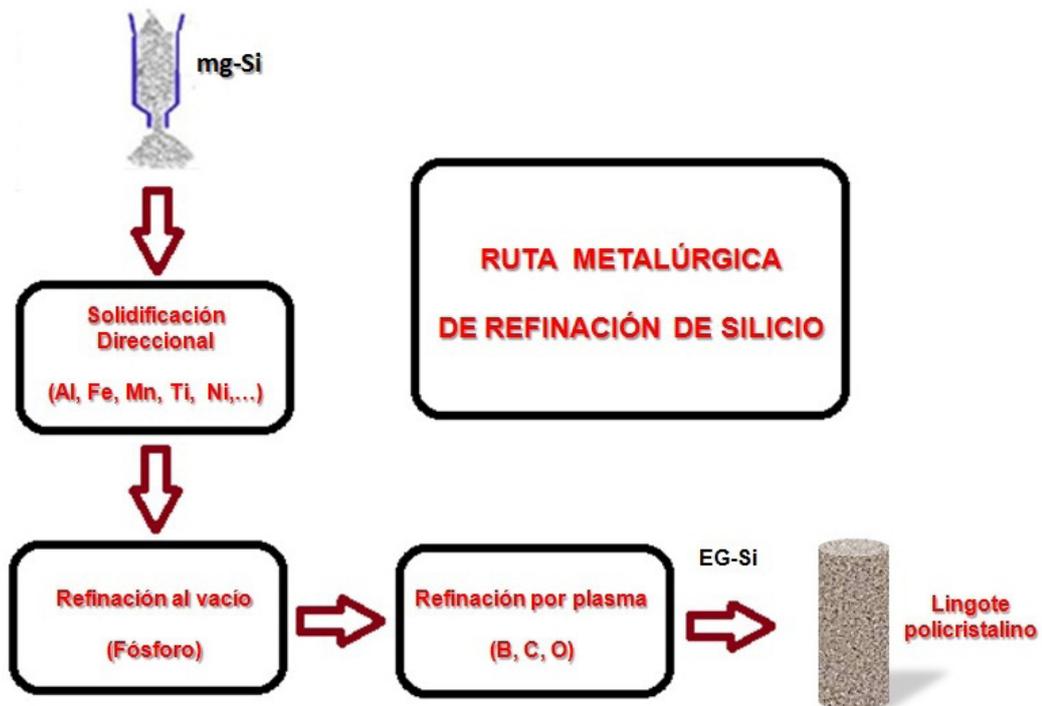


Figura 4. Esquema de bloques de la ruta metalúrgica para la producción de silicio grado solar/electrónico.

Cristalización del silicio. La oblea

El silicio de grado electrónico/solar producido en las etapas de refinación anteriores es policristalino, y no es muy requerido en aplicaciones fotovoltaicas de alta eficiencia solar. Esto es porque una celda solar de poli-Si es menor al 15%. En cuanto que la eficiencia del silicio monocristalino (c-Si) es del orden de 20%. Esto es debido a que el c-Si posee menos densidad de defectos estructurales que el poli-Si. La producción de silicio cristalino para la industria solar sigue dos fases básicas:

Cristalización del lingote.

El método más empleado para obtener silicio monocristalino es la técnica de crecimiento de Czochralski [14]. Este es un proceso en lotes, donde el poli-Si purificado es fundido dentro de un molde de cuarzo, a su vez dentro de otro molde de grafito. Todo esto en una atmósfera inerte de argón y una temperatura apenas superior al punto de fusión del silicio (1414°C). En este punto, el silicio es dopado con boro o fósforo para formar silicio tipo-p (p-Si) o tipo-n (n-Si), según sea el requerimiento. Una semilla de silicio monocristalino es introducida verticalmente dentro del fluido de silicio dopado, y luego extraída en movimiento rotatorio controlado. A medida que la semilla y el fluido alcanzan el equilibrio

térmico, este replica la estructura cristalina de la semilla. Finalmente, por acción de la fuerza de gravedad, un lingote de p-Si o n-Si monocristalino es obtenido. El ciclo completo de producción de un lingote es de aproximadamente dos días. La Figura 5, muestra una secuencia del método de Czochralski.

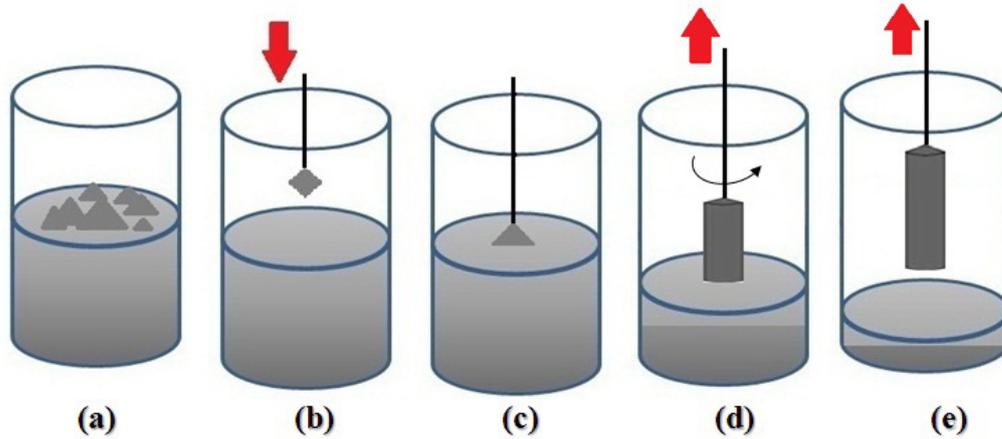


Figura 5. Esquema simplificado del método de Czochralski: a) silicio refinado fundido; b) semilla de silicio monocristalino; c) semilla de silicio sumergida en el líquido; d) la semilla se retira en movimiento rotatorio controlado. Por acción de la gravedad se forma un lingote cilíndrico; e) lingote completamente formado. En el fondo del molde se forma un depósito de silicio sólido.

1. Obtención de la oblea de Si. Una vez obtenido el lingote de Si monocristalino, el siguiente paso es la manufactura de la oblea. Básicamente, la fabricación de una oblea de Si contempla el siguiente proceso. Los lingotes son cortados en una sierra multi-hilo con hilos de acero de 100-120 micras de diámetro, recubiertos con partículas de diamante de 5-25 micras. Un esquema de la sierra de cortar lingotes de silicio se muestra en la Figura 6. Con esta técnica se requieren alrededor de 3 horas para seccionar un lingote en discos delgados de espesor entre 200-300 micras, con una pérdida de material de alrededor de 25%. Finalmente, cada disco es sometido a un proceso de grabado químico para remover todo defecto o irregularidad superficial producida durante el corte. Nuestra oblea está lista para la siguiente fase: *fabricación de la celda fotovoltaica*

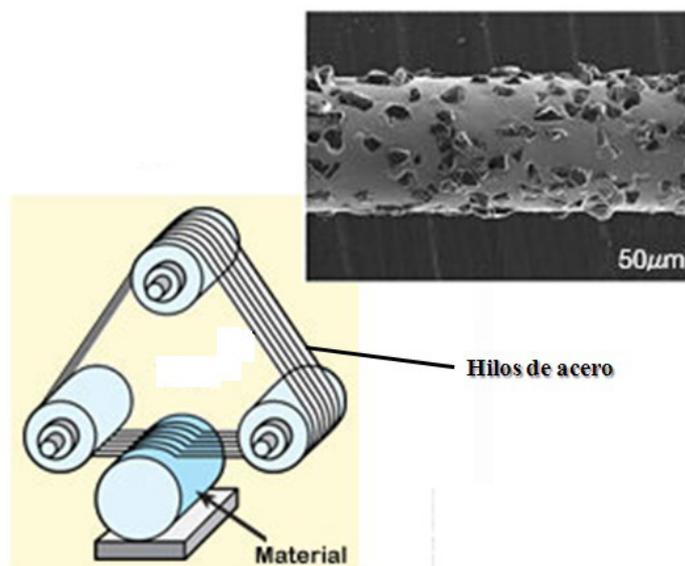


Figura 6. Sierra multi-hilo utilizada para seccionar un lingote de silicio monocristalino en discos finos de espesor 200-300 micras. Los hilos son de acero recubierto con partículas de diamante.

Consideraciones finales

Como comentario final, es importante puntualizar que las tecnologías solares están evolucionando de tal manera, que muchas de las técnicas y métodos comúnmente empleados en la producción industrial de obleas de silicio se han tornado obsoletos. Tal es el caso de los métodos de purificación y refinación del silicio. En mi opinión, las técnicas híbridas basadas en solidificación direccional/refinación por plasma serán las más dominantes en la industria electrónica y fotovoltaica. Esto es por el menor consumo energético y costo USD/Kg-Si, en comparación con las técnicas de deposición química de vapor (CVD). Aunque el método *Czochralsky* es el más difundido, algunas versiones modificadas han sido propuestas, como por ejemplo el método del casi-cristal, el cual combina la cristalización por *Czochralsky* con el vaciado del lingote de Si. Finalmente, el desarrollo de técnicas cada vez más eficientes para el laminado del lingote está transformando esta fase del proceso en el estado-del-arte de la manufactura de obleas semiconductoras, disminuyendo significativamente la pérdida de material.

Referencias Bibliograficas

- [1] Perlin J., The Silicon Solar Cell Turns 50, NREL Report No. BR-520-33947, (2004).
- [2] Lewis M., Fraas Low-Cost Solar Electric Power, Springer, Berlin, (2014).
- [3] Gunnar M., Solar Cell Array, United States Patent 3326497, (1967).
- [4] Gillett H. W., High Silicon Structural Steel, Technological Papers of the Bureau of Standards, No. 331, (1926).
- [5] Braun E., Stuar M., Revolution in Miniature: The History and Impact of Semiconductor Electronics, Cambridge University Press, (1982).
- [6] Ashton, Q., Silicon Compounds – Advances in Research and applications, Scholarly, Atlanta, Georgia, (2013).
- [7] Stephen M., Changsheng G., Grinding Technology: Theory and Application of Machining with Abrasives, (2^{da} ed.), Industrial Press Inc, New York, (2008).
- [8] Lührs A. y Geurtsen W., The application of silicon and silicates in dentistry: a review, Prog. Mol. Subcell. Biol., Vol. 47, (2009), 359-380.
- [9] Xakalashé B. y Tangstad M., Silicon processing: from quartz to crystalline silicon solar cells, Southern African Pyrometallurgy, Edited by R.T. Jones & P. den Hoed, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, March (2011).
- [10] Pizzini S., Towards solar grade silicon: Challenges and benefits for low cost photovoltaics, Solar energy materials and solar cells, Vol. 91, (2010), 1528-1533.
- [11] Safarian J., Tranel G. y Tangstad M., Processes for upgrading metallurgical grade silicon to solar grade silico, Energy Procedia, Vol. 20, (2012), 88 – 97.
- [12] Salán, M., Tecnología de proceso y transformación de materiales, Universitat Politècnica de Catalunya. Iniciativa Digital Politècnica, (2005).

[13] Fourmond E., Ndzogha C., Pelletier D., Delannoy, Y., Trassy C., et al., Refining of metallurgical silicon for crystalline solar cells, 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1017-1020, Paris, France, June (2004).

[14] Goetzberger A. y Hebling C., Photovoltaic materials, past, present and future, Solar energy materials and solar cells, ELSEVIER, Vol. 62, (2000), 1-19.