

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
**INSTITUT NATIONAL  
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
 COURBEVOIE

11 N° de publication :  
 (à n'utiliser que pour les  
 commandes de reproduction)

**3 075 962**

21 N° d'enregistrement national : **17 63078**

51 Int Cl<sup>8</sup> : **G 01 N 21/94 (2018.01)**, G 01 N 21/64, 21/95, G 06 T 7/00, H 01 L 21/66

12 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

22 Date de dépôt : 22.12.17.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 28.06.19 Bulletin 19/26.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES — FR.**

72 Inventeur(s) : **LIGNIER HELENE, DREVET BEATRICE et DUBOIS SEBASTIEN.**

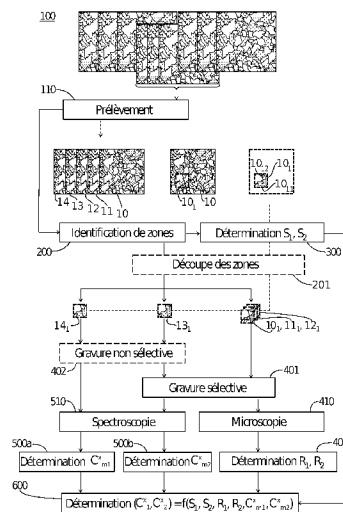
73 Titulaire(s) : **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES.**

74 Mandataire(s) : **CABINET HAUTIER.**

54 **PROCEDE DE CARACTERISATION DE PLAQUETTES ISSUES D'UN LINGOT DE MATERIAU SEMICONDUCTEUR.**

57 L'invention a pour objet un procédé de caractérisation comprenant un prélèvement d'au moins une plaquette d'un lot de plaquettes issues d'une première partie d'un lingot multi cristallin ou comprenant des zones multicristallines de matériau semiconducteur, une identification d'une pluralité de zones d'analyse comprenant des zones pauvres en défauts et des zones riches en défauts, et une pluralité d'analyses visant à déterminer des surfaces et des vitesses de gravure desdites zones pauvres en défauts et desdites zones riches en défauts, et des concentrations moyennes en impureté desdites zones d'analyse, de sorte à déterminer des concentrations en impureté dans les zones pauvres en défauts et les zones riches en défauts de l'au moins une plaquette.

Avantageusement, des concentrations en impureté peuvent être déterminées dans d'autres parties du lingot, voire dans d'autres lingots, par extrapolation des résultats obtenus pour la première partie du lingot.



FR 3 075 962 - A1



## DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

L'invention concerne le domaine de la caractérisation physico-chimique. Elle trouve pour application particulièrement avantageuse la métrologie de plaquettes de silicium photovoltaïque.

### 5 ÉTAT DE LA TECHNIQUE

Tel qu'illustré à la figure 1, les cellules photovoltaïques 111, 222 sont généralement réalisées sur des plaquettes 11, 22 de silicium cristallisé.

Ces plaquettes 22 peuvent être issues de lingots 2 de silicium monocristallin obtenus par des méthodes de croissance de type Czochralski.

10 Pour réduire les coûts de production, ces plaquettes 11 peuvent être issues alternativement de lingots 1 de silicium multi-cristallin obtenus généralement par des méthodes de croissance par solidification dirigée, dites d'échangeur thermique (HEM selon la terminologie anglophone « Heat Exchanger Method »).

15 Dans ce dernier cas, lors de la croissance par solidification dirigée à partir d'une phase liquide dans un creuset, les lingots 1 cristallisent en acquérant une structure colonnaire multi-cristalline : ils sont constitués par des grains monocristallins non orientés, typiquement centimétriques selon la direction de progression du front de solidification, reliés entre eux par des joints  
20 de grains et présentant un certain nombre de défauts structuraux.

En particulier, les joints de grains forment des défauts structuraux étendus au niveau desquels des impuretés, provenant notamment des parois du creuset, vont ségréger lors de la croissance.

25 Les impuretés piégées au niveau des défauts étendus, en particulier les impuretés métalliques telles que Fe, Al, Ti, diminuent fortement les rendements de conversion photovoltaïque d'une cellule réalisée à partir d'une telle plaquette de silicium multi-cristallin.

30 Un enjeu lié à l'élaboration de lingots de silicium multi-cristallin et à l'utilisation de plaquettes issues de ces lingots, notamment pour des applications photovoltaïques, est de pouvoir déterminer de façon séparée des teneurs ou concentrations en impuretés accumulées au niveau des défauts

étendus bordant les grains et des teneurs ou concentrations en impuretés accumulées dans les grains.

Une telle détermination des concentrations en impuretés dites intergranulaires dans le premier cas, et intra-granulaires dans le deuxième cas, permet d'analyser finement une distribution d'impuretés au sein du lingot. Cette analyse peut ensuite permettre d'optimiser les méthodes de croissance de ces lingots, les méthodes de purification de ces lingots, et/ou contribuer à une métrologie des plaquettes issues de ces lingots. Cette analyse permet également d'effectuer des tris de plaquettes en amont de la fabrication des dispositifs qui seront réalisés sur les plaquettes, ces dispositifs étant par exemple des cellules photovoltaïques.

Plusieurs méthodes d'analyse ont déjà été mises en œuvre pour déterminer des concentrations en impuretés métalliques, notamment pour comprendre les mécanismes de ségrégation de ces impuretés dans le silicium.

Les publications « A. Autruffe *et al.*, J. Cryst. Growth, 372 (2013) 180-188 » et « T. Jiang *et al.*, Phys. Status Solidi A, 210 (2013) 1828-1831 » divulguent par exemple des méthodes d'analyse basées sur des techniques de spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS pour l'acronyme anglais « Secondary Ion mass Spectroscopy ») et sur des techniques de microscopie électronique en transmission (TEM pour l'acronyme anglais « Transmission Electron Microscopy ») pour l'étude des mécanismes de ségrégation aux joints de grains.

Ces techniques donnent généralement une information locale (submillimétrique) sur les teneurs en impuretés, et ne sont pas adaptées pour la métrologie de plaquettes photovoltaïques ou l'évaluation de la qualité d'un lingot de silicium multi-cristallin.

Une méthode d'analyse basée sur une technique de spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS pour l'acronyme anglais « Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry »), est également divulguée par la publication « Li *et al.*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 21 (2011) 691-696 ». Cette méthode permet notamment de déterminer une concentration en cuivre Cu dans des zones pauvres en défauts structuraux et dans des zones riches en défauts structuraux. La méthode présentée est cependant

expérimentale et n'est pas adaptée pour la métrologie de plaquettes photovoltaïques ou l'évaluation de la qualité d'un lingot de silicium multicristallin.

5 Un objet de la présente invention est de pallier au moins l'un des inconvénients mentionnés ci-dessus.

En particulier, un objectif de la présente invention consiste à proposer un procédé de caractérisation de plaquettes destiné à déterminer au moins une concentration en impuretés, qui est adapté à la caractérisation d'un lot de plaquettes.

10 Les autres objets, caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à l'examen de la description suivante et des dessins d'accompagnement. Il est entendu que d'autres avantages peuvent être incorporés.

## 15 RÉSUMÉ DE L'INVENTION

Pour atteindre cet objectif, la présente invention prévoit, selon un premier aspect, un procédé de caractérisation d'au moins une plaquette d'un lot de plaquettes issues d'un lingot de matériau semiconducteur, ledit procédé étant destiné à déterminer une concentration  $C_1^x$  en impureté  $x$  dans une zone, dite zone pauvre en défauts, de ladite au moins une plaquette, et au moins une concentration  $C_i^x$  ( $i = 2 \dots n$ ) en impureté  $x$  dans au moins une autre zone, dite zone riche en défauts, de ladite au moins une plaquette.

De manière avantageuse, ledit procédé de caractérisation comprend en outre au moins les étapes suivantes :

- 25
- Prélever l'au moins une plaquette du lot de plaquettes issues dudit lingot de matériau semiconducteur,
  - Identifier, de préférence par imagerie sur l'au moins une plaquette du lot de plaquettes, une pluralité de zones d'analyse, chaque zone d'analyse de ladite pluralité de zones d'analyse comprenant une zone
- 30 dite pauvre en défauts et au moins une zone dite riche en défauts

dont la teneur en défauts est supérieure à celle de la zone pauvre en défauts,

- Déterminer sur au moins une zone d'analyse de ladite pluralité de zones d'analyse, une surface  $S_1$  de la zone pauvre en défauts, et au moins une surface  $S_i$  ( $i = 2 \dots n$ ) de l'au moins une zone riche en défauts,
- Déterminer à partir d'au moins une première zone d'analyse prise parmi ladite pluralité de zones d'analyse, de préférence par microscopie, après gravure préférentielle des défauts de ladite au moins une première zone d'analyse, une vitesse de gravure  $R_1$  de la zone pauvre en défauts et au moins une vitesse de gravure  $R_i$  ( $i = 2 \dots n$ ) de l'au moins une zone riche en défauts,
- Déterminer, de préférence par spectroscopie, une concentration moyenne  $C_{m1}^x$  en impureté  $x$  dans une deuxième zone d'analyse prise parmi ladite pluralité de zones d'analyse,
- Déterminer, de préférence par spectroscopie, une concentration moyenne  $C_{mj}^x$  ( $j = 2 \dots n$ ) en impureté  $x$  dans une  $j$ -ième zone d'analyse prise parmi ladite pluralité de zones d'analyse, après gravure préférentielle des défauts de ladite  $j$ -ième zone d'analyse pendant au moins un temps de gravure  $t_j$  ( $j = 2 \dots n$ ), l'au moins un temps de gravure étant caractéristique d'un type de défaut,
- Déterminer la concentration  $C_1^x$  en impureté  $x$  dans la zone pauvre en défauts et l'au moins une concentration  $C_i^x$  ( $i = 2 \dots n$ ) en impureté  $x$  de l'au moins une zone riche en défauts, à partir des surfaces  $S_1, S_i$  ( $i = 2 \dots n$ ) des vitesses de gravure  $R_1, R_i$  ( $i = 2 \dots n$ ), des concentrations moyennes  $C_{m1}^x, C_{mj}^x$  ( $j = 2 \dots n$ ) en impureté  $x$ , et de l'au moins un temps de gravure  $t_j$  ( $j = 2 \dots n$ ), selon un système d'équations :

$$C_{m1}^x = \frac{\sum_{i=1}^n C_i^x \cdot S_i}{\sum_{i=1}^n S_i}$$

$$C_{mj}^x = \frac{\sum_{i=1}^n C_i^x \cdot S_i (e - 2R_i t_j)}{\sum_{i=1}^n S_i (e - 2R_i t_j)}, (j = 2 \dots n)$$

$n$  étant un entier naturel et  $e$  étant l'épaisseur de l'au moins une plaquette du lot de plaquettes.

5

De cette manière, le procédé proposé par la présente invention permet avantageusement de quantifier des concentrations en impuretés dans une zone pauvre en défauts et dans au moins une zone riche en défauts, i.e., de quantifier des concentrations en impuretés en fonction d'une distribution de défauts au sein d'une partie d'un lingot.

10

En particulier, le prélèvement des première, deuxième et troisième zones d'analyses nécessaires aux étapes de détermination du procédé, est compatible avec une utilisation dudit procédé dans un cadre de métrologie, et/ou dans un cadre industriel pour évaluer la qualité d'un grand nombre de plaquettes.

15

Un minimum de trois zones d'analyses est requis pour mettre en œuvre le procédé. Avantageusement, plus de trois zones d'analyses peuvent être identifiées et utilisées pour augmenter un degré de précision des analyses menées au cours du procédé. En particulier plusieurs premières zones d'analyse peuvent permettre de déterminer les vitesses de gravure  $R_1, R_i$  ( $i = 2 \dots n$ ) en diminuant une incertitude liée à cette détermination.

20

Un deuxième aspect de la présente invention concerne un procédé de caractérisation d'une pluralité de plaquettes issues d'un même premier lingot, la pluralité de plaquettes comprenant un premier lot de plaquettes et un deuxième lot de plaquettes, ledit procédé comprenant :

25

- une première caractérisation d'au moins une plaquette du premier lot prélevé à une hauteur  $H$  du premier lingot en mettant en œuvre le procédé selon le premier aspect de l'invention limité au cas  $n = 2$  et

appliqué à ladite au moins une plaquette du premier lot, ladite première caractérisation permettant ainsi de déterminer les surfaces  $S_1, S_2$  et de déterminer les concentrations  $C_1^x(H), C_2^x(H)$  en impureté  $x$  à la hauteur  $H$  du premier lingot, puis

- 5           ○ une deuxième caractérisation d'au moins une plaquette du deuxième lot situé à une hauteur  $h$  du premier lingot, ladite deuxième caractérisation étant destinée à déterminer une concentration  $C_1^x(h)$  en impureté  $x$  dans une zone dite pauvre en défauts de l'au moins une plaquette du deuxième lot, et une concentration  $C_2^x(h)$  en impureté  $x$  dans une zone dite riche en défauts de l'au moins une plaquette du deuxième lot, la teneur en défauts de la zone riche en défauts étant supérieure à celle de la zone pauvre en défauts, à partir des surfaces  $S_1, S_2$  et des concentrations  $C_1^x(H), C_2^x(H)$  en impureté  $x$  déterminées par la première caractérisation, par
- 10           extrapolation selon une loi de Scheil :
- 15

$$C_1^x(h) \frac{S_1}{S_1 + S_2} = k_1^x C_0^x \left(1 - \frac{h}{H_{tot}}\right)^{k_1^x - 1}$$

$$C_2^x(h) \frac{S_2}{S_1 + S_2} = k_2^x C_0^x \left(1 - \frac{h}{H_{tot}}\right)^{k_2^x - 1}$$

- 20            $C_0^x$  étant une concentration initiale en impureté  $x$  dans un bain liquide de matériau semiconducteur, le premier lingot étant issu dudit bain liquide par solidification,  $C_0^x$  étant déterminée pour  $h = H$ ,

$H_{tot}$  étant une hauteur totale du premier lingot,

$k_1^x$  étant un coefficient de partage thermodynamique de l'impureté  $x$  entre la zone pauvre en défauts solidifiée et le bain liquide,

$k_2^x$  étant un coefficient de partage de l'impureté  $x$  entre la zone riche en défauts solidifiée et le bain liquide,  
 $x$  étant une impureté métallique présentant un coefficient de diffusion dans le matériau semiconducteur à l'état solide inférieur ou égal à celui du fer (Fe).

De manière avantageuse, il est ainsi possible d'extrapoler les résultats obtenus par le procédé de caractérisation selon le premier aspect de l'invention pour une partie située à une hauteur  $H$  du lingot, à d'autres parties du lingot.

Selon une possibilité préférée et particulièrement avantageuse, ladite partie située à une hauteur  $H$  du lingot est telle que  $0.2H_{\text{tot}} < H < 0.8H_{\text{tot}}$ .

En effet, lors de la solidification dirigée du lingot, les impuretés, mues par le front de solidification, se concentrent majoritairement à une extrémité du lingot. La figure 2A illustre cette répartition des impuretés selon la loi de Scheil, ce qui conduit en pratique à éliminer l'extrémité 1b du lingot présentant un taux d'impuretés maximal.

La partie 1a utile du lingot peut être avantageusement caractérisée à partir du procédé selon le premier aspect de l'invention, de manière à estimer la qualité des plaquettes extraites de cette partie 1a utile.

Ensuite, en déterminant  $C_0^x$  pour  $h = H$  à partir des concentrations  $C_1^x(H)$ ,  $C_2^x(H)$  en impureté  $x$  déterminées par le procédé selon le premier aspect de l'invention, il devient possible d'estimer les concentrations  $C_1^x(h)$ ,  $C_2^x(h)$  en impureté  $x$  dans d'autres parties du lingot, pour  $h \neq H$ .

En vérifiant par ailleurs que la taille moyenne et/ou la répartition des défauts étendus est homogène le long de la hauteur du lingot (fig. 2B), la distribution spatiale d'impuretés métalliques quantifiée par le procédé selon l'invention permet avantageusement d'évaluer, à partir d'une partie du lingot seulement, une distribution spatiale d'impuretés métalliques sur la quasi-totalité de la hauteur du lingot.

Dès lors, l'invention propose ainsi une solution particulièrement efficace pour trier les plaquettes destinées à fabriquer des cellules photovoltaïques, en fonction de leurs taux d'impuretés métalliques. Le procédé selon l'invention peut ainsi contribuer à une métrologie amont dans un processus de fabrication de cellules photovoltaïques.

De manière avantageuse, le procédé selon l'invention peut également permettre de qualifier des fours de croissance mettant en œuvre des méthodes de croissance de type HEM, et/ou de qualifier des procédés de purification de silicium multi-cristallin.

## 10 BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

Les buts, objets, ainsi que les caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description détaillée de modes de réalisation de cette dernière qui sont illustrés par les dessins d'accompagnement suivants dans lesquels :

- 15 - La FIGURE 1 montre deux types de lingots en silicium, deux types de plaquettes issues des lingots correspondants, et deux types de cellules photovoltaïques obtenues à partir des plaquettes correspondantes ;
- La FIGURE 2A montre des concentrations relatives en impuretés dans un lingot calculées théoriquement en fonction d'une hauteur relative du  
20 lingot, à partir de la loi de Scheil ;
- La FIGURE 2B montre une taille moyenne de grain selon une hauteur relative d'un lingot, d'après le document référencé [Grain size distribution of multicrystalline silicon for structure characterization of silicon wafers, M. Schumann et al., 26th European PV Solar Energy Conference and  
25 Exhibition, 5-9 sept. 2011, Hamburg, Germany] ;
- La FIGURE 3A illustre un mode de réalisation d'une partie d'un procédé de caractérisation selon l'invention ;
- La FIGURE 3B illustre un autre mode de réalisation d'une partie d'un procédé de caractérisation selon l'invention ;
- 30 - La FIGURE 4A montre un synoptique d'un mode de réalisation d'un procédé de caractérisation selon l'invention ;

- La FIGURE 4B montre un synoptique d'un autre mode de réalisation d'un procédé de caractérisation selon l'invention ;
- La FIGURE 5A illustre un mode de réalisation d'une partie d'un procédé de caractérisation selon l'invention ;
- 5 - La FIGURE 5B illustre un autre mode de réalisation d'une partie d'un procédé de caractérisation selon l'invention.

Les dessins sont donnés à titre d'exemples et ne sont pas limitatifs de l'invention. Ils constituent des représentations schématiques de principe destinées à faciliter la compréhension de l'invention et ne sont pas  
10 nécessairement à l'échelle des applications pratiques. En particulier les dimensions des différentes zones ne sont pas représentatives de la réalité.

### DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

L'invention selon son premier aspect comprend notamment les  
15 caractéristiques optionnelles ci-après pouvant être éventuellement utilisées en association ou alternativement :

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux :

- l'entier naturel  $n$  est égal à 2 et l'au moins une zone riche en défauts est une zone riche en défauts de type joints de grains et sous-joints de grain.
- 20 - le lot de plaquettes comprend au moins trois plaquettes, de préférence cinq plaquettes et de préférence sept plaquettes.
- le lot de plaquettes comprend au moins une première plaquette, une deuxième plaquette et une troisième plaquette, tel que l'au moins une première zone d'analyse est située sur l'au moins une première  
25 plaquette, la deuxième zone d'analyse est située sur la deuxième plaquette, et la troisième zone d'analyse est située sur la troisième plaquette.
- l'au moins une première zone d'analyse, la deuxième zone d'analyse, et la troisième zone d'analyse sont sensiblement superposables lorsque  
30 l'au moins une première plaquette, la deuxième plaquette et la troisième plaquette sont superposées selon une orientation initiale commune

- desdites au moins une première plaquette, deuxième plaquette et troisième plaquette au sein du lingot. De cette manière, les zones d'analyse diffèrent entre elles essentiellement selon une hauteur de prélèvement au sein du lingot, ce qui permet de suivre éventuellement au moins un défaut s'étendant principalement le long de la hauteur du lingot.
- 5
- l'au moins une première plaquette, la deuxième plaquette et la troisième plaquette proviennent d'une zone de prélèvement comprise dans une partie du lingot, dite partie utile, à l'exclusion d'une extrémité dudit lingot
- 10
- ladite zone de prélèvement présente une hauteur  $H_{\text{prlv}}$  selon un axe longitudinal du lingot, telle que  $H_{\text{prlv}} \leq 2$  cm, de préférence  $H_{\text{prlv}} \leq 1$  cm, et de préférence  $H_{\text{prlv}} \leq 0,2$  cm. Une telle zone de prélèvement restreinte en hauteur permet d'augmenter une probabilité d'identifier au moins un défaut s'étendant au travers de plusieurs plaquettes du lot prélevé.
- 15
- l'au moins une première plaquette, la deuxième plaquette et la troisième plaquette proviennent consécutivement de la zone de prélèvement, selon des positions initiales adjacentes desdites au moins une première plaquette, deuxième plaquette et troisième plaquette au sein du lingot.
- 20
- Un tel prélèvement permet de maximiser la probabilité d'identifier au moins un défaut s'étendant principalement le long de la hauteur du lingot au travers de plusieurs plaquettes du lot prélevé.
- Selon un mode de réalisation alternatif au précédent mode de réalisation :
- 25
- l'au moins une première zone d'analyse, la deuxième zone d'analyse, et la troisième zone d'analyse sont situées sur une seule plaquette du lot de plaquettes. Le procédé peut ainsi être mené sur une seule plaquette, ce qui réduit avantageusement une consommation de plaquettes et un coût associé à la mise en œuvre du procédé.
- 30
- Selon un mode de réalisation avantageux compatible avec les précédents modes de réalisation :

- 5

- l'au moins une première zone d'analyse, la deuxième zone d'analyse, et la troisième zone d'analyse présentent chacune une surface de quelques cm<sup>2</sup> à quelques dizaines de cm<sup>2</sup> de préférence. Une telle surface est suffisamment étendue pour être représentative des distributions de défauts et d'impuretés à l'échelle de la plaquette.
- 10

- le procédé comprend en outre une étape de découpe des au moins une première zone d'analyse, deuxième zone d'analyse, et troisième zone d'analyse avant détermination des vitesses de gravure  $R_1, R_i$  ( $i = 2 \dots n$ ), et des concentrations moyennes  $C_{m1}^x, C_{mj}^x$  ( $j = 2 \dots n$ ) en impureté  $x$ . Une manipulation de ces zones d'analyse est ainsi facilitée.
- 15

- l'identification de l'au moins une zone d'analyse ( $10_1, 10_2, 11_1, 10_3, 12_1$ ) se fait par imagerie de photoluminescence. L'imagerie de photoluminescence permet d'identifier par contraste des zones radiatives pauvres en défauts et des zones non radiatives riches en défauts.
- 20

- la détermination des surfaces  $S_1, S_i$  ( $i = 2 \dots n$ ) se fait par un traitement d'image comprenant par exemple un seuillage, une binarisation, et une mesure surfacique des zones binarisées.

- la gravure préférentielle des défauts des au moins une première et troisième zones d'analyses est une gravure humide à base d'une solution de HF/HNO<sub>3</sub> concentrée.
- 25

- la gravure humide comprend au moins trois cycles de gravure, de préférence cinq cycles de gravure, chaque cycle comprenant un trempage de l'au moins une première zone d'analyse dans la solution de gravure pendant une durée  $d$  suivi d'un rinçage, chaque cycle étant en outre suivi par une mesure d'une profondeur gravée de semiconducteur au niveau de la zone pauvre en défauts et une mesure d'une profondeur gravée de semiconducteur au niveau d'au moins un défaut de l'au moins une zone riche en défauts. La détermination des vitesses de gravure peut ainsi être réalisée à partir d'une seule zone d'analyse ou
- 30

échantillon, ce qui évite une consommation d'échantillons ou de plaquettes excessive. En outre, il peut être plus facile de repérer sur un seul et même échantillon la zone pauvre en défauts et l'au moins un

défaut de la zone riche en défauts, afin de mesurer cycliquement lesdites profondeurs gravées.

- la détermination des vitesses de gravure  $R_1, R_i (i = 2 \dots n)$  se fait par microscopie confocale à partir d'au moins :

- 5
  - une mesure de profondeur gravée de matériau semiconducteur au niveau de la zone pauvre en défauts,
  - une mesure de profondeur gravée de matériau semiconducteur au niveau d'au moins un défaut de l'au moins une zone riche en défauts, et

- 10
  - un temps de gravure.

- le procédé comprend en outre, avant détermination des concentrations moyennes  $C_{m1}^x, C_{mj}^x (j = 2 \dots n)$  en impureté  $x$ , une étape de préparation de surface des deuxième et troisième zones d'analyses, ladite étape de préparation étant prise parmi un polissage chimique et une gravure douce non préférentielle, de manière à éliminer une couche écrouie en surface desdites deuxième et troisième zones d'analyses.

- 15
  - la détermination des concentrations moyennes  $C_{m1}^x, C_{mj}^x (j = 2 \dots n)$  en impureté  $x$  se fait par une technique de spectroscopie prise parmi la spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif, la spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif. Ces techniques permettent d'analyser une surface d'échantillon étendue avec une sensibilité élevée.

- 20
  - le matériau semiconducteur est pris parmi du silicium multicristallin et du silicium dit « mono-like ».

- 25 L'invention selon son deuxième aspect comprend notamment les caractéristiques optionnelles ci-après pouvant être utilisées en association ou alternativement :

- le procédé de caractérisation comprend en outre une troisième caractérisation d'au moins une plaquette du deuxième lot de plaquettes,

ladite troisième caractérisation étant effectuée de manière à déterminer une répartition des défauts le long d'une partie au moins de la hauteur totale du premier lingot, par exemple par cartographie de durée de vie des porteurs de charge.

- 5 - le procédé de caractérisation comprend en outre une caractérisation d'au moins une plaquette d'un troisième lot de plaquettes issu d'un deuxième lingot, dit lingot jumeau, ladite caractérisation étant l'une au moins parmi :
- 10 ○ une caractérisation *bis* de l'au moins une plaquette du troisième lot situé à une hauteur  $h'$  du deuxième lingot, ladite caractérisation *bis* étant destinée à déterminer une concentration  $C_1^{lx}(h')$  en impureté  $x$  dans une zone dite pauvre en défauts de l'au moins une plaquette du troisième lot, et au moins une concentration  $C_2^{lx}(h')$  en impureté  $x$  dans une zone dite riche en défauts de l'au moins une plaquette du
- 15 troisième lot, la teneur en défauts de la zone riche en défauts étant supérieure à celle de la zone pauvre en défauts, à partir des surfaces  $S_1, S_2$  et des concentrations  $C_1^x(H), C_2^x(H)$  en impureté  $x$  déterminées par la première caractérisation, par extrapolation selon des hauteurs  $h' = h$  des premier et deuxième lingots :

20

$$C_1^{lx}(h') \cong C_1^x(h)$$

$$C_2^{lx}(h') \cong C_2^x(h)$$

le deuxième lingot étant élaboré à partir d'un bain liquide présentant une composition initiale  $C_0^{lx}$  en impureté  $x$  identique à celle relative au premier lingot,  $C_0^{lx} = C_0^x$ , et dans des conditions d'élaboration

25 identiques aux conditions d'élaboration du premier lingot.

- une caractérisation *ter* d'au moins une plaquette du troisième lot, destinée à vérifier que la répartition des défauts étendus est homogène le long d'une partie au moins de la hauteur totale du deuxième lingot.

Dans la suite, les termes « concentration », « taux » et « teneur » sont synonymes.

Plus particulièrement, une concentration peut être exprimée en unité relative telle que la partie par milliard en masse (ppbw pour l'acronyme anglais « Parts Per Billion by Weight »), ou en unité absolue telle que le nombre d'atomes par centimètre cube ( $\text{at.cm}^{-3}$ ).

Pour le silicium, une concentration  $C_i^{x,w}$  exprimée en unité relative peut être convertie en une concentration  $C_i^{x,a}$  exprimée en unité absolue, par exemple selon :

$$C_i^{x,w}(\text{ppbw}) = \frac{M_x}{N_A D_{Si}} 10^9 C_i^{x,a} (\text{at. cm}^{-3})$$

$M_x$  étant la masse molaire de l'impureté  $x$  considérée,  $N_A$  le nombre d'Avogadro et  $D_{Si}$  la densité relative du silicium exprimée en  $\text{g.cm}^{-3}$ .

Dans la suite, les concentrations sont des concentrations massiques exprimées en ppbw ou en %poids par exemple, sauf mention contraire.

Dans le cadre de la présente invention, le procédé est de préférence mis en œuvre pour caractériser du silicium photovoltaïque (PV), présentant des teneurs en impuretés comprises entre quelques ppbw et quelques centaines de ppbw.

Dans le cadre de la présente invention, ces impuretés sont par exemple, mais de manière non limitatives, les éléments métalliques suivants : Fe, Al, Ti, Cr, V, Ni, Mn, Co, Cu, Zn, Mo, Ag, W, Ta, Au, Pt.

De manière plus générale, pour du silicium photovoltaïque, les impuretés à considérer sont celles qui diminuent significativement les rendements de conversion photovoltaïque et, *in fine*, les performances de la cellule PV.

Ainsi, d'autres impuretés que les éléments métalliques mentionnés ci-dessus peuvent également être considérées dans le cadre de la présente invention. Pour une application au domaine du photovoltaïque, les impuretés

seront par exemple, mais de manière non limitative, celles qui diminuent les rendements de conversion photovoltaïque. On pourra se baser par exemple sur des résultats issus de la publication « Ransford Davis Jr *et al.*, IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 27. pp. 677 - 687 (1980) ».

5

Le silicium photovoltaïque peut être du silicium dit « mono-like ». Les lingots de silicium mono-like sont cristallisés à l'aide de fours de solidification dirigée, comme le silicium multi-cristallin. Le silicium mono-like présente une structure monocristalline ou quasi-monocristalline. Cette structure est obtenue à l'issue du procédé de croissance par solidification dirigée en tapissant le fond des creusets de plaques épaisses de silicium monocristallin (issues d'un procédé de type Czochralski), lesdites plaques faisant office de germes lors de la croissance.

15 Dans la présente demande de brevet, la hauteur du lingot est prise selon une direction longitudinale du lingot, qui correspond à une direction de progression du front de solidification.

Dans la présente demande de brevet, la première zone dite zone pauvre en défauts présente une première densité de défauts et l'au moins une deuxième zone dite zone riche en défauts présente au moins une deuxième densité de défauts tel que la première densité de défaut est strictement inférieure, et de préférence inférieure d'au moins un ordre de grandeur, et de préférence inférieure d'au moins deux ordres de grandeur, à l'au moins une deuxième densité de défauts.

Les défauts sont des défauts structuraux ou défauts cristallographiques qui peuvent comprendre des défauts étendus et des défauts ponctuels.

Dans la présente demande, le procédé de caractérisation selon l'invention s'applique de préférence uniquement aux défauts étendus. Ces défauts étendus peuvent être en particulier des défauts bidimensionnels tels que des joints de grains, des sous-joints de grains, des macles, et des fautes d'empilement par exemple. Une particularité de ces défauts étendus est qu'ils

peuvent s'étendre sur plusieurs centaines de micromètres jusqu'à plusieurs centimètres. De préférence, la zone pauvre en défauts correspond à une zone intragranulaire, et l'au moins une zone riche en défauts est une zone riche en défauts de type joints de grains et sous-joints de grains correspondant à une zone intergranulaire.

La gravure de ces défauts, et notamment une cinétique de gravure de ces défauts dépend en partie du type de défaut considéré. Dès lors, à partir des différentes cinétiques de gravure, il est possible d'identifier un temps de gravure caractéristique d'un type de défaut.

Dans la présente demande de brevet, les notations suivantes sont utilisées :

$XX_{x1}$  : se réfère à une zone d'analyse x pauvre en défaut d'une plaquette XX.

$XX_{x2}$  : se réfère à une zone d'analyse x riche en joints de grains d'une plaquette XX.

Et, de manière optionnelle uniquement :

$XX_{x3}$  : se réfère à une zone d'analyse x riche en joints de macles d'une plaquette XX.

L'invention trouve pour application particulièrement avantageuse la caractérisation de plaquettes destinées à former des cellules photovoltaïques. D'autres utilisations des plaquettes caractérisées sont naturellement envisageables.

En référence aux figures 3A et 4A, un premier mode de réalisation du procédé 100 de caractérisation selon l'invention comprend une première étape de prélèvement 110 d'une plaquette 10 extraite d'un lingot 1 de silicium multicristallin présentant une hauteur  $H_{tot}$ .

Selon ce mode de réalisation, et de manière avantageuse, une seule plaquette 10 suffit pour mettre en œuvre le procédé 100 selon l'invention.

La plaquette 10 est de préférence issue de la partie utile 1a du lingot 1.

Avantageusement, une hauteur H correspondant à une position initiale de la plaquette 10 dans cette partie utile 1a du lingot 1 est comprise entre  $0.2H_{\text{tot}}$  et  $0.8H_{\text{tot}}$ .

5 Une identification 200 d'une première zone d'analyse  $10_1$ , d'une deuxième zone d'analyse  $10_2$ , d'une troisième zone d'analyse  $10_3$ , est ensuite réalisée, de préférence par imagerie de photoluminescence.

En particulier, les première, deuxième et troisième zones d'analyse  $10_1$ ,  $10_2$ ,  $10_3$  identifiées 200 comprennent respectivement chacune une zone pauvre en défauts  $10_{11}$ ,  $10_{21}$ ,  $10_{31}$  et au moins une zone riche en défauts  $10_{12}$ ,  $10_{13}$ ,  $10_{22}$ ,  $10_{23}$ ,  $10_{32}$ ,  $10_{33}$ . Par exemple, l'au moins une zone riche en défauts peut comprendre une première zone riche en défauts de type joints de grains  $10_{12}$ ,  $10_{22}$ ,  $10_{32}$  et, optionnellement, une deuxième zone riche en défauts de type joints de macles  $10_{13}$ ,  $10_{23}$ ,  $10_{33}$ .

Avantageusement, les première, deuxième et troisième zones d'analyse  $10_1$ ,  $10_2$ ,  $10_3$  identifiées 200 présentent sensiblement une même proportion de zones pauvres en défauts  $10_{11}$ ,  $10_{21}$ ,  $10_{31}$  et de zones riches en défauts  $10_{12}$ ,  $10_{13}$ ,  $10_{22}$ ,  $10_{23}$ ,  $10_{32}$ ,  $10_{33}$ . De cette manière, des résultats d'analyse obtenus ultérieurement sur l'une parmi ces première, deuxième et troisième zones d'analyse  $10_1$ ,  $10_2$ ,  $10_3$  peuvent être transposables aux autres  
20 parmi lesdites première, deuxième et troisième zones d'analyse  $10_1$ ,  $10_2$ ,  $10_3$ .

L'imagerie de photoluminescence ou la cartographie de photoluminescence permet notamment de révéler par contraste des zones radiatives claires et des zones non radiatives sombres.

Les défauts et en particulier les défauts étendus sont généralement  
25 associés à des recombinaisons non radiatives de porteurs de charge (électrons et trous) dans le silicium, et apparaissent sombres sur un fond radiatif clair lors d'une acquisition d'image par photoluminescence.

Par exemple, une telle acquisition d'image peut être réalisée en utilisant une source laser présentant une longueur d'onde excitatrice  $\lambda_0 = 915 \text{ nm}$ , ou  
30 alternativement, en utilisant une source lumineuse présentant un spectre de longueurs d'onde compris entre 750 nm et 1000 nm (domaine spectral du proche infrarouge). Cette acquisition peut se faire à température ambiante ou à basse température, par exemple à une température  $T = 77 \text{ K}$ .

Les première, deuxième et troisième zones d'analyse  $10_1$ ,  $10_2$ ,  $10_3$  comprenant respectivement les zones pauvres en défauts  $10_{11}$ ,  $10_{21}$ ,  $10_{31}$  et les zones riches en défauts  $10_{12}$ ,  $10_{13}$ ,  $10_{22}$ ,  $10_{23}$ ,  $10_{32}$ ,  $10_{33}$  peuvent ainsi être identifiées 200.

5 Alternativement, d'autres techniques d'imagerie, basées par exemple sur la cathodoluminescence, le courant induit par faisceau d'électrons (EBIC) ou par faisceau de rayons X (XBIC), la photoconductivité, peuvent être mises en œuvre pour détecter et imager les défauts étendus, et identifier 200 les première, deuxième et troisième zones d'analyse  $10_1$ ,  $10_2$ ,  $10_3$ . Pour mettre en  
10 œuvre ces techniques d'imagerie on se réfèrera, le cas échéant, par exemple aux publications [M. Nacke et al., Investigations on residual strains and the cathodoluminescence and electron beam induced current signal of grain boundaries in silicon, Journal of Applied Physics 115 (2014) 163511] pour la cathodoluminescence, [J. Chen et al., Electron-beam-induced current study of  
15 grain boundaries in multicrystalline silicon, J. Appl. Phys., 96 (2004) 5490-5495] pour l'EBIC, [T. Buonassisi et al., Synchrotron-based investigations of the nature and impact of iron contamination in multicrystalline silicon solar cells, J. Appl. Phys., 97 (2005) 074901] pour l'XBIC, et [A. Jouini et al., Improved multicrystalline silicon ingot crystal quality through seed growth for high  
20 efficiency solar cells, Prog. Photovolt: Res. App. 20 (2012) 735-746] pour la photoconductivité.

Ces première, deuxième et troisième zones d'analyse  $10_1$ ,  $10_2$ ,  $10_3$  présentent de préférence chacune une surface comprise entre quelques  $\text{cm}^2$  et quelques dizaines de  $\text{cm}^2$ , de manière à être représentatives de la plaquette 10.

25 De manière avantageuse, les surfaces de ces première, deuxième et troisième zones d'analyse  $10_1$ ,  $10_2$ ,  $10_3$  peuvent être sensiblement égales.

Après acquisition d'une image des première, deuxième et troisième zones d'analyse  $10_1$ ,  $10_2$ ,  $10_3$  révélant les zones pauvres en défauts  $10_{11}$ ,  $10_{21}$ ,  $10_{31}$ , les premières zones riches en défauts  $10_{12}$ ,  $10_{22}$ ,  $10_{32}$  et/ou les deuxièmes  
30 zones riches en défauts  $10_{13}$ ,  $10_{23}$ ,  $10_{33}$ , une surface  $S_1$  de l'une au moins parmi les zones pauvres en défauts  $10_{12}$ ,  $10_{22}$ ,  $10_{32}$ , une surface  $S_2$  de l'une au moins parmi les premières zones riches en défauts  $10_{12}$ ,  $10_{22}$ ,  $10_{32}$  et/ou une surface  $S_3$  de l'une au moins parmi les deuxièmes zones riches en défauts  $10_{13}$ ,

10<sub>23</sub>, 10<sub>33</sub> peuvent être déterminées 300 par traitement d'image et/ou par seuillage par exemple.

5 Une correction d'images, via un facteur correctif préalablement déterminé ou étalonné par exemple, peut éventuellement être effectuée de manière à améliorer une corrélation entre des surfaces réelles et les surfaces respectives S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> et/ou S<sub>3</sub> imagées.

10 Selon un mode de réalisation préféré mais optionnel, un découpage des première, deuxième et troisième zones d'analyse 10<sub>1</sub>, 10<sub>2</sub>, 10<sub>3</sub> peut être effectué, par exemple par une découpe au laser, de manière à faciliter une manipulation de ces première, deuxième et troisième zones d'analyse 10<sub>1</sub>, 10<sub>2</sub>, 10<sub>3</sub>, également appelées respectivement échantillons 10<sub>1</sub>, 10<sub>2</sub>, 10<sub>3</sub> par la suite.

15 Selon un autre mode de réalisation, au moins cinq zones d'analyses ou échantillons 10<sub>1</sub>, 10<sub>2</sub>, 10<sub>3</sub>, 10<sub>4</sub>, 10<sub>5</sub>, et de préférence sept, peuvent être identifiées 200, analysées de manière à déterminer 300 les surfaces S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> et/ou S<sub>3</sub> et découpées 201. Ce mode de réalisation permet en particulier de disposer d'un nombre d'échantillons important pour mener différentes analyses selon le procédé 100.

20 Une première analyse vise à déterminer 400 une vitesse de gravure R<sub>1</sub> d'une zone pauvre en défauts, une vitesse de gravure R<sub>2</sub> d'une zone riche en défauts de type joints de grains et/ou une vitesse de gravure R<sub>3</sub> d'une zone riche en défauts de type joints de macles, à partir d'au moins un échantillon.

25 Selon une possibilité, cette analyse est menée sur un seul échantillon 10<sub>1</sub> par exemple.

Une gravure 401 de cet échantillon 10<sub>1</sub> est dès lors effectuée.

Tel qu'illustré aux figures 5A et 5B, une telle gravure 401 est de préférence une gravure préférentielle des défauts de l'échantillon 10<sub>1</sub>.

30 En particulier, une gravure préférentielle 401<sub>2</sub> de la première zone riche en défauts de type joints de grains 10<sub>12</sub> vis-à-vis de la zone pauvre en défauts 10<sub>11</sub> et/ou de la deuxième zone riche en défauts de type joints de macles 10<sub>13</sub> peut être effectuée.

Cette gravure préférentielle 401<sub>2</sub> peut être par exemple une gravure en solution, dite humide, à base d'un mélange d'eau désionisée (EDI), d'acide nitrique concentré (HNO<sub>3</sub> à 55%), et d'acide fluorhydrique (HF à 38%) dans des proportions volumiques (1 : 4 : 4). Une telle solution HF/HNO<sub>3</sub> concentrée  
5 permet en effet d'obtenir des vitesses de gravure élevées au niveau des défauts, par exemple de l'ordre de 45 µm/min au niveau d'un défaut de type joint de grains, très supérieures à la vitesse de gravure des zones pauvres en défauts.

Selon un mode de réalisation optionnel, la gravure 401 peut  
10 comprendre une alternance entre la gravure préférentielle 401<sub>2</sub> et une gravure préférentielle 401<sub>3</sub> de la deuxième zone riche en défauts de type joints de macles 10<sub>13</sub> vis-à-vis de la zone pauvre en défauts 10<sub>11</sub> et/ou de la première zone riche en défauts de type joints de grains 10<sub>12</sub>.

De manière à déterminer la vitesse de gravure R<sub>1</sub> de la zone pauvre en  
15 défauts 10<sub>11</sub>, la vitesse de gravure R<sub>2</sub> de la première zone riche en défauts 10<sub>12</sub> et/ou la vitesse de gravure R<sub>3</sub> de la deuxième zone riche en défauts 10<sub>13</sub>, l'échantillon peut être immergé dans la solution de gravure préférentielle 401<sub>2</sub>, 401<sub>3</sub> pendant un temps t, puis rincé et observé, par exemple par microscopie confocale, pour mesurer une profondeur gravée p<sub>1</sub>(t) au niveau de la zone  
20 pauvre en défauts 10<sub>11</sub>, une profondeur gravée p<sub>2</sub>(t) au niveau de la première zone riche en défauts 10<sub>12</sub> et/ou une profondeur gravée p<sub>3</sub>(t) au niveau de la deuxième zone riche en défauts 10<sub>13</sub>.

Avant gravure 401<sub>2</sub>, 401<sub>3</sub>, l'échantillon 10<sub>1</sub> présente une épaisseur e comprise de préférence entre 150 µm et 250 µm. Un autre échantillon peut  
25 également servir de référence en épaisseur pour les mesures ultérieures de profondeurs gravées.

Après une première immersion dans la solution de gravure 401<sub>2</sub> pendant un temps t<sub>1</sub> = 45 s par exemple, l'échantillon 10<sub>1</sub> est rincé puis observé par microscopie confocale au niveau de la zone pauvre en défauts 10<sub>11</sub>, de la  
30 première zone riche en défauts 10<sub>12</sub> et/ou de la deuxième zone riche en défauts 10<sub>13</sub>. Au moins un profil topographique peut être extrait au niveau de ces zones 10<sub>11</sub>, 10<sub>12</sub> et/ou 10<sub>13</sub>, de manière à mesurer la profondeur gravée p<sub>1</sub>(t<sub>1</sub>) au niveau de la zone pauvre en défauts 10<sub>11</sub>, la profondeur gravée p<sub>2</sub>(t<sub>1</sub>) au niveau

de la première zone riche en défauts  $10_{12}$  et/ou la profondeur gravée  $p_3(t_1)$  au niveau de la deuxième zone riche en défauts  $10_{13}$ . De préférence un premier défaut est repéré au niveau de la première zone riche en défauts  $10_{12}$  et/ou un deuxième défaut est repéré au niveau de la deuxième zone riche en défauts

5  $10_{13}$ .

Une deuxième immersion de l'échantillon  $10_1$  dans la solution de gravure  $401_2$  pendant un temps  $t_2 = 15$  s par exemple, peut ensuite être effectuée. L'échantillon  $10_1$  est dès lors à nouveau rincé puis observé de manière à mesurer les profondeurs gravées cumulées  $p_1(t_1 + t_2)$ ,  $p_2(t_1 + t_2)$  et/ou

10  $p_3(t_1 + t_2)$ . De préférence, les mesures sont effectuées au niveau du premier défaut repéré et/ou au niveau du deuxième défaut repéré.

Une troisième immersion de l'échantillon  $10_1$  dans la solution de gravure  $401_2$  pendant un temps  $t_3 = 20$  s par exemple, peut ensuite être effectuée. L'échantillon  $10_1$  est dès lors à nouveau rincé puis observé de manière à mesurer les profondeurs gravées cumulées  $p_1(t_1 + t_2 + t_3)$ ,  $p_2(t_1 + t_2 + t_3)$  et/ou  $p_3(t_1 + t_2 + t_3)$ . De préférence, les mesures sont effectuées au niveau du premier défaut repéré et/ou au niveau du deuxième défaut repéré.

15

Un tel cycle comprenant l'immersion, le rinçage et l'observation par microscopie peut ainsi être répété trois fois, et de préférence cinq fois, de manière à obtenir suffisamment de données pour construire des courbes de profondeurs gravées en fonction du temps de gravure  $p_1(t)$ ,  $p_2(t)$  et/ou  $p_3(t)$ .

20

Les vitesses de gravure  $R_1$ ,  $R_2$  et/ou  $R_3$  peuvent dès lors être déterminées 400 d'après la pente de ces courbes  $p_1(t)$ ,  $p_2(t)$  et/ou  $p_3(t)$ .

Ces vitesses de gravure sont sensiblement constantes, au moins au bout d'un certain temps correspondant à l'établissement d'un régime permanent uniquement limité par un transport de matière. Afin de déterminer de telles vitesses de gravure, l'intervalle de temps à considérer de préférence est compris entre 1 min et 2 min. Les figures 5A et 5B montrent par exemple que les vitesses de gravure  $R_2$  et/ou  $R_3$  sont sensiblement constantes après 1 min

25

30 de gravure en solution HF/HNO<sub>3</sub> concentrée.

Les profondeurs gravées à un instant  $t$   $p_1(t)$ ,  $p_2(t)$  et/ou  $p_3(t)$  peuvent alternativement être mesurées par microscopie à force atomique par exemple, ou par une technique de profilométrie *ad hoc*.

Selon une autre possibilité, cette analyse visant à déterminer 400 les vitesses de gravure  $R_1$ ,  $R_2$  et/ou  $R_3$  est menée sur une pluralité d'échantillons  $10_1$ ,  $10_2$ ,  $10_3$  par exemple.

5 Dans ce cas, l'échantillon  $10_1$  est immergé dans la solution de gravure  $401_2$  pendant un temps  $t'_1 = 45$  s par exemple, avant d'être rincé puis observé de manière à mesurer les profondeurs gravées  $p_1(t'_1)$ ,  $p_2(t'_1)$  et/ou  $p_3(t'_1)$ .

10 L'échantillon  $10_2$  est immergé dans la solution de gravure  $401_2$  pendant un temps  $t'_2 = 60$  s par exemple, avant d'être rincé puis observé de manière à mesurer une profondeur gravée  $p'_1(t'_2)$  au niveau de la zone pauvre en défauts  $10_{21}$ , une profondeur gravée  $p'_2(t'_2)$  au niveau de la première zone riche en défauts  $10_{22}$  et/ou une profondeur gravée  $p'_3(t'_2)$  au niveau de la deuxième zone riche en défauts  $10_{23}$ .

15 L'échantillon  $10_3$  est immergé dans la solution de gravure  $401_2$  pendant un temps  $t'_3 = 80$  s par exemple, avant d'être rincé puis observé de manière à mesurer une profondeur gravée  $p''_1(t'_3)$  au niveau de la zone pauvre en défauts  $10_{31}$ , une profondeur gravée  $p''_2(t'_3)$  au niveau de la première zone riche en défauts  $10_{32}$  et/ou une profondeur gravée  $p''_3(t'_3)$  au niveau de la deuxième zone riche en défauts  $10_{33}$ .

20 En considérant que  $p_1(t) = p'_1(t) = p''_1(t)$ ,  $p_2(t) = p'_2(t) = p''_2(t)$ , et/ou  $p_3(t) = p'_3(t) = p''_3(t)$ , il est dès lors possible de construire les courbes de profondeurs gravées en fonction du temps de gravure  $p_1(t)$ ,  $p_2(t)$  et/ou  $p_3(t)$ , et de déterminer 400 les vitesses de gravure  $R_1$ ,  $R_2$  et/ou  $R_3$ .

25 Une deuxième analyse vise à déterminer 500a une concentration moyenne  $C_{\text{Mn}}^{\text{Mn}}$  en impureté  $\text{Mn}$ , à partir d'au moins un échantillon différent du ou des échantillons utilisés pour déterminer 400 les vitesses de gravure  $R_1$ ,  $R_2$  et/ou  $R_3$ .

30 Un échantillon  $10_5$  par exemple, tel qu'illustré à la figure 4A, est préparé de manière à éliminer une couche écrouie en surface de l'échantillon  $10_5$  destiné à être analysé. Cette préparation de surface peut être réalisée à partir d'une gravure douce non préférentielle 402, telle qu'une gravure humide à base d'un mélange d'acide fluorhydrique (HF), d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), et d'acide

acétique (CH<sub>3</sub>COOH), par exemple dans des proportions volumiques (1 : 25 : 25).

5 L'échantillon 10<sub>5</sub> est de préférence immergé dans cette solution de gravure douce non préférentielle 402 pendant environ 85 min, avant d'être rincé.

L'échantillon 10<sub>5</sub> est alors analysé de préférence par une spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS pour l'acronyme anglais « Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry »).

10 L'échantillon 10<sub>5</sub> est alors pesé, nettoyé à nouveau en surface, mis en solution acide, par exemple à base d'acide fluorhydrique HF, d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> et d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de manière à le dissoudre, puis chauffé afin de former une gouttelette dudit échantillon par évaporation des acides.

15 Cette gouttelette est alors remise en solution puis analysée par ICP-MS, par exemple selon la procédure détaillée disponible à la référence [Ultratrace Analysis of Solar (Photovoltaic) Grade Bulk Silicon by ICP-MS, Application Note, Junichi Takahashi, Agilent Technologies Tokyo Analytical Division 9-1 Takakura-cho Hachioji, Tokyo 192-0033 Japan]. Un autre exemple de procédure peut être trouvé dans le document référencé [T. Han *et al.*, Anal. Chem., 73 (2001) 1106-1111].

20

Une telle spectroscopie ICP-MS permet avantageusement de déterminer 500a la concentration moyenne  $C_{m1}^x$  en impureté  $x$ .

25 La spectroscopie ICP-MS présente une limite de détection des éléments métalliques Fe, Al, Ti, Cr, Ni, Mn, Co, Cu, Zn, Mo, Ag, W, Ta comprise entre quelques centièmes de ppbw et quelques ppbw, et est donc particulièrement adaptée à la détermination 500a de la concentration moyenne  $C_{m1}^x$  en impureté  $x$ ,  $x$  étant prise parmi lesdits éléments métalliques.

30 Alternativement, d'autres techniques de spectroscopie, telles que la spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES pour l'acronyme anglais « inductively coupled plasma optical emission spectrometry ») par exemple, peuvent être mises en œuvre pour déterminer une concentration moyenne en impureté  $x$ . Le cas échéant, on se réfèrera par

exemple à la publication [G. Humbert *et al.*, Silicon for the Chemical and Solar Industry XI, Bergen-Ulvik, Norway, June 25-29, 2012].

Une troisième analyse et/ou une quatrième analyse vise à déterminer 500b une concentration moyenne  $C_{m2}^x$  en impureté  $x$  et/ou respectivement une  
 5 concentration moyenne  $C_{m3}^x$  en impureté  $x$ , à partir d'au moins un échantillon différent des échantillons utilisés pour déterminer 400 les vitesses de gravure  $R_1$ ,  $R_2$  et/ou  $R_3$ , et pour déterminer 500a la concentration moyenne  $C_{m1}^x$  en impureté  $x$ .

Chaque analyse ICP-MS nécessite son propre échantillon, eu égard à  
 10 la nature destructive de ladite analyse.

Un échantillon  $10_4$  par exemple, tel qu'illustré à la figure 4A, est d'abord préparé par gravure douce non préférentielle 402 de manière à éliminer une couche écrouie en surface de l'échantillon destiné à être analysée.

Cet échantillon  $10_4$  est ensuite nettoyé en surface puis gravé dans la  
 15 solution de gravure préférentielle 401 pendant un temps  $t_2$  correspondant à un temps de gravure caractéristique des défauts de type joints de grains, inférieur à 2 min et de préférence compris entre 1 min et 2 min.

L'échantillon  $10_4$  est alors analysé de préférence par spectroscopie ICP-MS, tel que précédemment, afin de déterminer 500b la concentration  
 20 moyenne  $C_{m2}^x$  en impureté  $x$ .

Optionnellement, un autre échantillon peut également être préparé puis gravé dans la solution de gravure préférentielle 401 pendant un temps  $t_3$ , caractéristique des défauts de type joints de macles, puis analysé par spectroscopie ICP-MS afin de déterminer 500b la concentration moyenne  $C_{m3}^x$   
 25 en impureté  $x$ .

A partir des surfaces  $S_1$ ,  $S_2$  et/ou  $S_3$ , des vitesses de gravure  $R_1$ ,  $R_2$  et/ou  $R_3$ , des concentrations moyennes  $C_{m1}^x$ ,  $C_{m2}^x$ , et/ou  $C_{m3}^x$  en impureté  $x$ , et du temps de gravure caractéristique  $t_2$  et/ou  $t_3$ , il est dès lors possible de déterminer 600 une concentration  $C_1^x$  en impureté  $x$  dans une zone pauvre en

défauts, une concentration  $C_2^x$  en impureté  $x$  dans une zone riche en joints de grains et/ou une concentration  $C_3^x$  en impureté  $x$  dans une zone riche en joints de macles, en résolvant le système d'équations suivant :

$$C_{m1}^x = \frac{\sum_{i=1}^n C_i^x \cdot S_i}{\sum_{i=1}^n S_i},$$

$$C_{m2}^x = \frac{\sum_{i=1}^2 C_i^x \cdot S_i (e - 2R_i t_2)}{\sum_{i=1}^2 S_i (e - 2R_i t_2)},$$

5

et/ou :

$$C_{m3}^x = \frac{\sum_{i=1}^3 C_i^x \cdot S_i (e - 2R_i t_3)}{\sum_{i=1}^3 S_i (e - 2R_i t_3)}$$

Ce mode de réalisation basé sur l'utilisation d'une seule plaquette, présente notamment comme avantage de réduire en partie un coût lié à la mise en œuvre du procédé 100 de caractérisation, celui-ci étant destructif – i.e. qu'il ne permet pas de réutiliser directement la ou les plaquette(s) analysée(s) pour une fabrication ultérieure de cellules photovoltaïques. Il trouvera comme application particulièrement avantageuse la caractérisation de plaquette présentant des défauts et/ou des impuretés répartis de manière homogène sur l'ensemble de la plaquette.

Un deuxième mode de réalisation du procédé 100 est décrit dans la suite en référence aux figures 3B et 4B. Ce deuxième mode de réalisation est un mode de réalisation préféré du procédé 100.

Seules les caractéristiques distinctes du premier mode de réalisation sont décrites ci-après, les autres caractéristiques et étapes non décrites étant réputées identiques à celles du premier mode de réalisation.

Le cas échéant, les première, deuxième et troisième zones d'analyse  $10_1$ ,  $11_1$ ,  $12_1$  introduites dans la suite pourront être considérées comme étant les première, deuxième et troisième zones d'analyse  $10_1$ ,  $10_2$ ,  $10_3$  du premier mode de réalisation. Les échantillons  $14_1$  et  $13_1$  introduits dans la suite pourront

25

être considérées comme étant respectivement les échantillons  $10_5$  et  $10_4$  du premier mode de réalisation.

En particulier, ce deuxième mode de réalisation comprend avantageusement une première étape de prélèvement 110 d'un lot 20 de plaquettes 10, 11, 12, 13, 14 extraites du lingot 1 de silicium multi-cristallin.

Ce lot 20 est prélevé 110 dans la partie utile 1a du lingot 1, de préférence dans une partie comprise entre  $0.2H_{\text{tot}}$  et  $0.8H_{\text{tot}}$ .

Le lot 20 est choisi de manière à comprendre suffisamment de plaquettes pour effectuer l'ensemble des analyses du procédé 100.

Ces analyses décrites plus haut visent à déterminer 300, 400, 500a, 500b des surfaces  $S_1$ ,  $S_2$  et/ou  $S_3$ , des vitesses de gravure  $R_1$ ,  $R_2$  et/ou  $R_3$ , et des concentrations moyennes  $C_{m1}^x$ ,  $C_{m2}^x$ , et/ou  $C_{m3}^x$  en impureté  $x$ .

Ce lot 20 peut au minimum comprendre trois plaquettes 10, 11, 12, de préférence cinq plaquettes 10, 11, 12, 13, 14, et de préférence sept plaquettes. Il peut éventuellement comprendre un nombre de plaquettes supérieur à sept.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le lot 20 comprend des plaquettes 10, 11, 12, 13, 14 consécutives, de sorte que certains défauts étendus se prolongent à travers l'épaisseur de chacune de ces plaquettes.

Une identification 200 d'une première zone d'analyse  $10_1$  située sur la plaquette 10, d'une deuxième zone d'analyse  $11_1$  située sur la plaquette 11, et d'une troisième zone d'analyse  $12_1$  située sur la plaquette 12, est ensuite réalisée, de préférence par imagerie de photoluminescence.

Ces première, deuxième et troisième zones d'analyse  $10_1$ ,  $11_1$ ,  $12_1$  sont avantageusement superposables lorsque les plaquettes 10, 11, 12 sont superposées selon une orientation initiale commune de ces plaquettes 10, 11, 12 au sein du lingot 1. Autrement dit, en considérant que chaque plaquette présente un pourtour identique, les première, deuxième et troisième zones d'analyse  $10_1$ ,  $11_1$ ,  $12_1$  sont disposées, dans chaque plaquette, au même emplacement relativement à ce pourtour.

Ces première, deuxième et troisième zones d'analyse  $10_1$ ,  $11_1$ ,  $12_1$  comprennent respectivement chacune une zone pauvre en défauts  $10_{11}$ ,  $11_{11}$ ,

12<sub>11</sub>, une première zone riche en défauts de type joints de grains 10<sub>12</sub>, 11<sub>12</sub>, 12<sub>12</sub> et/ou une deuxième zone riche en défauts de type joints de macles 10<sub>13</sub>, 11<sub>13</sub>, 12<sub>13</sub>.

Avantageusement, les zones pauvres en défauts 10<sub>11</sub>, 11<sub>11</sub>, 12<sub>11</sub> sont  
5 sensiblement superposables entre elles, les premières zones riches en défauts 10<sub>12</sub>, 11<sub>12</sub>, 12<sub>12</sub> sont sensiblement superposables entre elles et/ou les deuxièmes zones riches en défauts 10<sub>13</sub>, 11<sub>13</sub>, 12<sub>13</sub> sont sensiblement superposables entre elles.

10 Une surface S<sub>1</sub> de l'une au moins parmi les zones pauvres en défauts 10<sub>11</sub>, 11<sub>11</sub>, 12<sub>11</sub>, une surface S<sub>2</sub> de l'une au moins parmi les premières zones riches en défauts 10<sub>12</sub>, 11<sub>12</sub>, 12<sub>12</sub> et/ou une surface S<sub>3</sub> de l'une au moins parmi les deuxièmes zones riches en défauts 10<sub>13</sub>, 11<sub>13</sub>, 12<sub>13</sub> sont déterminées 300 par imagerie.

15

Les vitesses de gravure R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et/ou R<sub>3</sub> peuvent être déterminées 400 à partir d'un seul échantillon 10<sub>1</sub>, ou alternativement à partir d'au moins trois échantillons 10<sub>1</sub>, 11<sub>1</sub>, 12<sub>1</sub> après gravure préférentielle 401 de ces échantillons, tel que précédemment.

20 De préférence, les mesures de profondeurs gravées p<sub>1</sub>(t), p<sub>2</sub>(t) et/ou p<sub>3</sub>(t) sont effectuées au niveau d'un même premier défaut, de préférence traversant, repéré sur les premières zones riches en défauts 10<sub>12</sub>, 11<sub>12</sub>, 12<sub>12</sub> et/ou au niveau d'un même deuxième défaut, de préférence traversant, repéré sur les deuxièmes zones riches en défauts 10<sub>13</sub>, 11<sub>13</sub>, 12<sub>13</sub>.

25

La concentration moyenne  $C_{m1}^x$  en impureté  $x$  est déterminée 500a par ICP-MS sur un échantillon 13<sub>1</sub> par exemple, préalablement préparé en surface par une gravure douce non préférentielle 402.

La concentration moyenne  $C_{m2}^x$  en impureté  $x$  et/ou la concentration  
30 moyenne  $C_{m3}^x$  en impureté  $x$ , est déterminée 500b par ICP-MS sur un échantillon 14<sub>1</sub> et/ou respectivement sur un échantillon 15<sub>1</sub> par exemple, après

gravure douce non préférentielle 402 suivie d'une gravure préférentielle 401 pendant un temps  $t_2$  et/ou  $t_3$ .

Les concentrations  $c_1^x$ ,  $c_2^x$ , et/ou  $c_3^x$  en impureté  $x$  peuvent dès lors être  
 5 déterminées 600 tel que précédemment, à partir du système d'équations précédent.

Ce mode de réalisation préféré basé sur l'utilisation de plusieurs plaquettes présente notamment comme avantage, par rapport au premier mode  
 10 de réalisation basé sur l'utilisation d'une seule plaquette, de permettre une identification, un repérage et un suivi d'au moins un même défaut s'étendant au travers de l'épaisseur de plusieurs plaquettes, selon la hauteur du lingot. Une modélisation des variations des propriétés du lingot étant en outre plus fiable le long de la hauteur dudit lingot, les résultats d'analyse obtenus par ce mode de  
 15 réalisation pourront être plus précis. Il trouvera comme application particulièrement avantageuse la caractérisation de plaquettes en vue d'extrapoler ces résultats d'analyse à des parties du lingot situées à différentes hauteurs.

20 Selon un aspect de l'invention, le procédé 100 permet de mettre en œuvre un procédé de caractérisation d'une pluralité de plaquettes issues d'un même premier lingot 1 présentant une hauteur totale  $H_{tot}$ .

Ce procédé de caractérisation prévoit une première caractérisation d'au moins une plaquette 10, 11, 12, 13, 14 du lot 20 prélevé 110 à une hauteur  $H$   
 25 du premier lingot 1 en mettant en œuvre le procédé 100 de manière à déterminer 300, 600 les surfaces  $S_1$ ,  $S_2$  et les concentrations  $C_1^x(H)$ ,  $C_2^x(H)$  en impureté  $x$  à ladite hauteur  $H$ .

Avantageusement, une deuxième caractérisation d'au moins une plaquette d'un deuxième lot de plaquettes situé à une hauteur  $h$  du premier

lingot 1 comprend une détermination des concentrations  $C_1^x(h)$ ,  $C_2^x(h)$  en impureté  $x$  à la hauteur  $h$  par extrapolation selon une loi de Scheil :

$$C_1^x(h) \frac{S_1}{S_1 + S_2} = k_1^x C_0^x \left(1 - \frac{h}{H_{tot}}\right)^{k_1^x - 1}$$

$$C_2^x(h) \frac{S_2}{S_1 + S_2} = k_2^x C_0^x \left(1 - \frac{h}{H_{tot}}\right)^{k_2^x - 1}$$

5  $C_0^x$  étant déterminée pour  $h = H$ ,

$k_1^x$  étant un coefficient de partage thermodynamique de l'impureté  $x$  entre la zone pauvre en défauts solidifiée et le bain liquide duquel est issu le premier lingot,

$k_2^x$  étant un coefficient de partage de l'impureté  $x$  entre la zone riche en défauts solidifiée et le bain liquide,

$x$  étant une impureté métallique présentant un coefficient de diffusion dans le matériau semiconducteur à l'état solide inférieur ou égal à celui du fer (Fe). En particulier, les impuretés cuivre (Cu) et nickel (Ni) diffusent rapidement dans le silicium, ce qui peut entraîner une modification d'un profil initial de ségrégation de ces impuretés au sein d'un premier lingot de silicium. La loi de Scheil n'est dès lors plus applicable. Cette deuxième caractérisation exclue donc de telles impuretés.

20  $k_1^x$  peut être déterminé à partir d'un diagramme de phases binaire ou multiphasé du matériau semiconducteur et de l'impureté  $x$  considérée.

$k_2^x$  peut être déterminé à partir de la relation :

$$k_1^x = k_2^x \times k_{2/1}^x$$

$$\text{avec } k_{2/1}^x = \frac{C_1^x}{C_2^x}$$

Par exemple, dans le cas où l'impureté  $x$  considérée est le fer (Fe), le coefficient de partage thermodynamique  $k_1^{Fe}$  vaut  $5 \times 10^{-6}$  et les coefficients de partage  $k_2^{Fe} = 10^{-3}$  et  $k_{2/1}^{Fe} = 5 \times 10^{-3}$  ont été déterminés expérimentalement dans l'article référencé [D. MacDonald *et al.*, *Transition-metals profiles in a multicrystalline silicon ingot*, J. Appl. Phys., 97, 033523, 2005].

Il est ainsi possible d'extrapoler les résultats de  $C_1^{Fe}(H)$ ,  $C_2^{Fe}(H)$  obtenus par la première caractérisation à une hauteur  $H$  du lingot 1, à d'autres parties du lingot 1 situées à des hauteurs  $h$ .

10 Pour d'autres impuretés  $x$ , les coefficients de partage  $k_2^x$  et  $k_{2/1}^x$  ne sont pas nécessairement connus. Il est possible de les déterminer à partir des déterminations 500a, 500b de  $C_1^x(h_1), C_1^x(h_2), C_1^x(h_3)$  et  $C_2^x(h_1), C_2^x(h_2), C_2^x(h_3)$  à plusieurs hauteurs  $h_1, h_2, h_3$  du lingot 1 par exemple, et en vérifiant que  $C_1^x(h)$  et  $C_2^x(h)$  suivent une loi de Scheil.

15

Dans la mesure où des mécanismes de ségrégation et/ou de diffusion des impuretés  $x$  ne sont pas parfaitement connus pour tous les types de défauts étendus, ce procédé de caractérisation peut notamment se limiter à déterminer la concentration  $C_1^x(h)$  en impureté  $x$  de la zone pauvre en défauts et la concentration  $C_2^x(h)$  en impureté  $x$  de la zone riche en défauts de type joints de grains et sous-joints de grains.

20

Cette deuxième caractérisation peut être valablement effectuée, c'est-à-dire avec un degré d'incertitude acceptable, si les surfaces  $S_1, S_2$  restent sensiblement constantes le long de la hauteur du premier lingot 1. Par exemple, cette deuxième caractérisation est particulièrement avantageuse pour  $0,9.S_1(H) \leq S_1(h) \leq 1,1.S_1(H)$ , et pour  $0,9.S_2(H) \leq S_2(h) \leq 1,1.S_2(H)$ .

25

De préférence, une troisième caractérisation est effectuée de manière à vérifier que la répartition et/ou la taille moyenne des défauts est homogène le long d'une partie au moins de la hauteur totale du premier lingot 1, par exemple par cartographie de durée de vie des porteurs de charge.

De cette manière, il est possible d'estimer les concentrations  $c_1^x(h)$ ,  $c_2^x(h)$  en impureté  $x$  sur la quasi-totalité de la hauteur du premier lingot 1, pour  $h \neq H$  et notamment pour  $h \leq 0,8.H_{tot}$ .

Optionnellement, lesdites concentrations  $c_1^x(h)$ ,  $c_2^x(h)$  en impureté  $x$  peuvent être transposées sur la quasi-totalité de la hauteur d'un deuxième lingot, dit lingot jumeau, obtenu par solidification selon des paramètres de croissance sensiblement identiques à des paramètres de croissance utilisés pour obtenir le premier lingot 1. De préférence, ce deuxième lingot est élaboré dans le même four de cristallisation, avec la même configuration thermique, et avec la même vitesse de cristallisation que le premier lingot. Les paramètres de croissance peuvent être par exemple un profil de température utilisé pour la solidification, une nature des parois du creuset de solidification, une composition initiale en impureté  $x$  du bain liquide de silicium.

Au vu de la description qui précède, il apparaît clairement que l'invention propose un procédé particulièrement fiable et efficace pour trier, avec un rendement industriel, des plaquettes destinées à fabriquer des cellules photovoltaïques, en fonction de leur taux d'impuretés métalliques.

L'invention peut également permettre de qualifier des fours de croissance mettant en œuvre des méthodes de croissance de type HEM, et/ou de qualifier des procédés de purification de silicium multi-cristallin.

L'invention n'est pas limitée aux modes de réalisations précédemment décrits et s'étend à tous les modes de réalisation couverts par les revendications.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de caractérisation (100) d'au moins une plaquette (10) d'un lot (20) de plaquettes (10, 11, 12) issues d'un lingot (1, 1a) de matériau 5  
semiconducteur, ledit procédé (100) étant destiné à déterminer une concentration  $C_1^x$  en impureté  $x$  dans une zone, dite zone pauvre en défauts, de ladite au moins une plaquette (10), et au moins une concentration  $C_i^x$  ( $i = 2 \dots n$ ) en impureté  $x$  dans au moins une autre 10  
zone, dite zone riche en défauts, de ladite au moins une plaquette (10), ledit procédé (100) comprenant en outre au moins les étapes suivantes :
- Prélever (110) l'au moins une plaquette (10) du lot (20) de plaquettes (10, 11, 12) issues dudit lingot (1, 1a) de matériau semiconducteur,
  - Identifier (200), de préférence par imagerie sur l'au moins une 15  
plaquette (10) du lot (20) de plaquettes (10, 11, 12), une pluralité de zones d'analyse ( $10_1, 10_2, 11_1, 10_3, 12_1$ ), chaque zone d'analyse de ladite pluralité de zones d'analyse comprenant une zone dite pauvre en défauts ( $10_{11}, 10_{21}, 11_{11}, 10_{31}, 12_{11}$ ) et au moins une zone dite riche en défauts ( $10_{12}, 10_{22}, 11_{12}, 10_{32}, 12_{12}, 10_{13}, 10_{23}, 11_{13}, 10_{33}, 12_{13}$ ) dont la teneur en défauts est supérieure à celle de la zone 20  
pauvre en défauts,
  - Déterminer (300) sur au moins une zone d'analyse ( $10_i$ ) de ladite pluralité de zones d'analyse ( $10_1, 10_2, 11_1, 10_3, 12_1$ ), une surface  $S_1$  de la zone pauvre en défauts ( $10_{11}$ ), et au moins une surface 25  
 $S_i$  ( $i = 2 \dots n$ ) de l'au moins une zone riche en défauts ( $10_{12}, 10_{13}$ ),
  - Déterminer (400) à partir d'au moins une première zone d'analyse ( $10_i$ ) prise parmi ladite pluralité de zones d'analyse ( $10_1, 10_2, 11_1, 10_3, 12_1$ ), de préférence par microscopie (410), après gravure préférentielle ( $401, 401_2, 401_3$ ) des défauts de ladite au moins une 30  
première zone d'analyse ( $10_i$ ), une vitesse de gravure  $R_1$  de la zone

pauvre en défauts (10<sub>11</sub>) et au moins une vitesse de gravure  $R_i$  ( $i = 2 \dots n$ ) de l'au moins une zone riche en défauts (10<sub>12</sub>, 10<sub>13</sub>),

- 5
- Déterminer (500a), de préférence par spectroscopie (510), une concentration moyenne  $C_{m1}^x$  en impureté  $x$  dans une deuxième zone d'analyse (10<sub>2</sub>, 11<sub>1</sub>) prise parmi ladite pluralité de zones d'analyse (10<sub>1</sub>, 10<sub>2</sub>, 11<sub>1</sub>, 10<sub>3</sub>, 12<sub>1</sub>),
  - Déterminer (500b), de préférence par spectroscopie (510), une concentration moyenne  $C_{mj}^x$  ( $j = 2 \dots n$ ) en impureté  $x$  dans une  $j$ -ième zone d'analyse (10<sub>3</sub>, 12<sub>1</sub>) prise parmi ladite pluralité de zones d'analyse (10<sub>1</sub>, 10<sub>2</sub>, 11<sub>1</sub>, 10<sub>3</sub>, 12<sub>1</sub>), après gravure préférentielle (401, 401<sub>2</sub>, 401<sub>3</sub>) des défauts de ladite  $j$ -ième zone d'analyse (10<sub>3</sub>, 12<sub>1</sub>) pendant au moins un temps de gravure  $t_j$  ( $j = 2 \dots n$ ), l'au moins un temps de gravure étant caractéristique d'un type de défaut,
- 10
- Déterminer (600) la concentration  $C_1^x$  en impureté  $x$  dans la zone pauvre en défauts (10<sub>11</sub>, 10<sub>21</sub>, 11<sub>11</sub>, 10<sub>31</sub>, 12<sub>11</sub>) et l'au moins une concentration  $C_i^x$  ( $i = 2 \dots n$ ) en impureté  $x$  de l'au moins une zone riche en défauts (10<sub>12</sub>, 10<sub>22</sub>, 11<sub>12</sub>, 10<sub>32</sub>, 12<sub>12</sub>, 10<sub>13</sub>, 10<sub>23</sub>, 11<sub>13</sub>, 10<sub>33</sub>, 12<sub>13</sub>), à partir des surfaces  $S_1, S_i$  ( $i = 2 \dots n$ ), des vitesses de gravure  $R_1, R_i$  ( $i = 2 \dots n$ ), des concentrations moyennes  $C_{m1}^x, C_{mj}^x$  ( $j = 2 \dots n$ ) en impureté  $x$ , et de l'au moins un temps de gravure  $t_j$  ( $j = 2 \dots n$ ), selon un système d'équations :
- 15

$$C_{m1}^x = \frac{\sum_{i=1}^n C_i^x \cdot S_i}{\sum_{i=1}^n S_i} \quad : (1)$$

$$C_{mj}^x = \frac{\sum_{i=1}^n C_i^x \cdot S_i (e - 2R_i t_j)}{\sum_{i=1}^n S_i (e - 2R_i t_j)}, (j = 2 \dots n) \quad : (j)$$

$n$  étant un entier naturel et  $e$  étant l'épaisseur de l'au moins

25 une plaquette (10) du lot (20) de plaquettes (10, 11, 12).

2. Procédé (100) selon la revendication précédente, dans lequel l'entier naturel  $n$  est égal à 2 et l'au moins une zone riche en défauts ( $10_{12}$ ,  $10_{22}$ ,  $11_{12}$ ,  $10_{32}$ ,  $12_{12}$ ) est une zone riche en défauts de type joints de grains et sous-joints de grain.

5

3. Procédé (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le lot (20) de plaquettes (10, 11, 12) comprend au moins une première plaquette (10), une deuxième plaquette (11) et une troisième plaquette (13), tel que l'au moins une première zone d'analyse ( $10_1$ ) est située sur l'au moins une première plaquette (10), la deuxième zone d'analyse ( $11_1$ ) est située sur la deuxième plaquette (11), et la troisième zone d'analyse ( $12_1$ ) est située sur la troisième plaquette (12).

10

4. Procédé (100) selon la revendication précédente, dans lequel l'au moins une première zone d'analyse ( $10_1$ ), la deuxième zone d'analyse ( $11_1$ ), et la troisième zone d'analyse ( $12_1$ ) sont sensiblement superposables lorsque l'au moins une première plaquette (10), la deuxième plaquette (11) et la troisième plaquette (12) sont superposées selon une orientation initiale commune desdites au moins une première plaquette (10), deuxième plaquette (11) et troisième plaquette (12) au sein du lingot (1, 1a).

15

20

5. Procédé (100) selon l'une quelconque des deux revendications précédentes, dans lequel l'au moins une première plaquette (10), la deuxième plaquette (11) et la troisième plaquette (12) proviennent d'une zone de prélèvement comprise dans une partie (1a) du lingot (1), dite partie utile, à l'exclusion d'une extrémité (1b) dudit lingot (1) présentant une concentration en impuretés maximale.

25

6. Procédé (100) selon la revendication précédente, dans lequel ladite zone de prélèvement présente une hauteur  $H_{\text{prlv}}$  selon un axe longitudinal du lingot (1), telle que  $H_{\text{prlv}} \leq 2$  cm, de préférence  $H_{\text{prlv}} \leq 1$  cm, et de préférence  $H_{\text{prlv}} \leq 0,2$  cm.

30

7. Procédé (100) selon la revendication précédente, dans lequel l'au moins une première plaquette (10), la deuxième plaquette (11) et la troisième plaquette (12) proviennent consécutivement de la zone de prélèvement, selon des positions initiales adjacentes desdites au moins une première plaquette (10), deuxième plaquette (11) et troisième plaquette (12) au sein du lingot (1, 1a).
8. Procédé (100) selon la revendication 1, dans lequel l'au moins une première zone d'analyse (10<sub>1</sub>), la deuxième zone d'analyse (10<sub>2</sub>), et la troisième zone d'analyse (10<sub>3</sub>) sont situées sur une seule plaquette (10) du lot (20) de plaquettes.
9. Procédé (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre une étape de découpe (201) des au moins une première zone d'analyse (10<sub>1</sub>), deuxième zone d'analyse (10<sub>2</sub>, 11<sub>1</sub>), et troisième zone d'analyse (10<sub>3</sub>, 12<sub>1</sub>) avant détermination (400, 500a, 500b) des vitesses de gravure  $R_1, R_i$  ( $i = 2 \dots n$ ), et des concentrations moyennes  $C_{m1}^x, C_{mj}^x$  ( $j = 2 \dots n$ ) en impureté  $x$ .
10. Procédé (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'identification (200) de l'au moins une zone d'analyse (10<sub>1</sub>, 10<sub>2</sub>, 11<sub>1</sub>, 10<sub>3</sub>, 12<sub>1</sub>) se fait par imagerie de photoluminescence.
11. Procédé (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la détermination (300) des surfaces  $S_1, S_i$  ( $i = 2 \dots n$ ) se fait par un traitement d'image comprenant par exemple un seuillage, une binarisation, et une mesure surfacique des zones binarisées.
12. Procédé (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la gravure préférentielle (401) des défauts des au moins une

première et troisième zones d'analyses (10<sub>1</sub>, 10<sub>3</sub>, 12<sub>1</sub>) est une gravure humide à base d'une solution de HF/HNO<sub>3</sub> concentrée.

- 5 13. Procédé (100) selon la revendication précédente, dans lequel la gravure humide comprend au moins trois cycles de gravure, de préférence cinq cycles de gravure, chaque cycle comprenant un trempage de l'au moins une première zone d'analyse (10<sub>1</sub>) dans la solution de gravure pendant une durée d suivi d'un rinçage, chaque cycle étant en outre suivi par une mesure d'une profondeur gravée de semiconducteur au niveau de la zone pauvre en défauts (10<sub>11</sub>) et une mesure d'une profondeur gravée de semiconducteur au niveau d'au moins un défaut de l'au moins une zone riche en défauts (10<sub>12</sub>, 10<sub>13</sub>).
- 10
14. Procédé (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la détermination (400) des vitesses de gravure  $R_1, R_i$  ( $i = 2 \dots n$ ) se fait par microscopie (410) confocale à partir d'au moins :
- 15
- une mesure de profondeur gravée de matériau semiconducteur au niveau de la zone pauvre en défauts (10<sub>11</sub>)
  - 20 ○ une mesure de profondeur gravée de matériau semiconducteur au niveau d'au moins un défaut de l'au moins une zone riche en défauts (10<sub>12</sub>, 10<sub>13</sub>), et
  - un temps de gravure.
- 25 15. Procédé (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre, avant détermination (500a, 500b) des concentrations moyennes  $C_{m1}^x, C_{mj}^x$  ( $j = 2 \dots n$ ) en impureté  $x$ , une étape de préparation de surface des deuxième et troisième zones d'analyses (10<sub>2</sub>, 11<sub>1</sub>, 10<sub>3</sub>, 12<sub>1</sub>), ladite étape de préparation étant prise parmi un polissage chimique et une gravure douce non préférentielle (402), de
- 30 manière à éliminer une couche écrouie en surface desdites deuxième et troisième zones d'analyses (10<sub>2</sub>, 11<sub>1</sub>, 10<sub>3</sub>, 12<sub>1</sub>).

16. Procédé (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la détermination (500a, 500b) des concentrations moyennes  $C_{m1}^x$ ,  $C_{mj}^x$  ( $j = 2 \dots n$ ) en impureté  $x$  se fait par une technique de
- 5 spectroscopie prise parmi la spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif, la spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif.
17. Procédé de caractérisation d'une pluralité de plaquettes issues d'un
- 10 même premier lingot (1, 1a), la pluralité de plaquettes comprenant un premier lot (20) de plaquettes (10, 11, 12, 13, 14) et un deuxième lot de plaquettes, ledit procédé comprenant :
- o une première caractérisation d'au moins une plaquette (10, 11, 12, 13, 14) du premier lot (20) prélevé (110) à une hauteur  $H$  du premier

15 lingot (1) en mettant en œuvre le procédé (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes limitées au cas  $n = 2$ , appliqué à ladite au moins une plaquette (10, 11, 12, 13, 14) du premier lot (20), ladite première caractérisation permettant ainsi de déterminer (300) les surfaces  $S_1$ ,  $S_2$  et de déterminer (600) les

20 concentrations  $C_1^x(H)$ ,  $C_2^x(H)$  en impureté  $x$  à la hauteur  $H$  du premier lingot (1), puis

  - o une deuxième caractérisation d'au moins une plaquette du deuxième lot situé à une hauteur  $h$  du premier lingot (1), ladite deuxième caractérisation étant destinée à déterminer une concentration  $C_1^x(h)$

25 en impureté  $x$  dans une zone dite pauvre en défauts de l'au moins une plaquette du deuxième lot, et une concentration  $C_2^x(h)$  en impureté  $x$  dans une zone dite riche en défauts de l'au moins une plaquette du deuxième lot, la teneur en défauts de la zone riche en défauts étant supérieure à celle de la zone pauvre en défauts, à

partir des surfaces  $S_1$ ,  $S_2$  et des concentrations  $C_1^x(H)$ ,  $C_2^x(H)$  en impureté  $x$  déterminées (300, 600) par la première caractérisation, par extrapolation selon une loi de Scheil :

$$C_1^x(h) \frac{S_1}{S_1 + S_2} = k_1^x C_0^x \left(1 - \frac{h}{H_{tot}}\right)^{k_1^x - 1}$$

$$C_2^x(h) \frac{S_2}{S_1 + S_2} = k_2^x C_0^x \left(1 - \frac{h}{H_{tot}}\right)^{k_2^x - 1}$$

5

$C_0^x$  étant une concentration initiale en impureté  $x$  dans un bain liquide de matériau semiconducteur, le premier lingot (1) étant issu dudit bain liquide par solidification,  $C_0^x$  étant déterminée pour  $h = H$ ,

10

$H_{tot}$  étant une hauteur totale du premier lingot (1) et

$k_1^x$  étant un coefficient de partage thermodynamique de l'impureté  $x$  entre la zone pauvre en défauts solidifiée et le bain liquide,

15

$k_2^x$  étant un coefficient de partage de l'impureté  $x$  entre la zone riche en défauts solidifiée et le bain liquide,

$x$  étant une impureté métallique présentant un coefficient de diffusion dans le matériau semiconducteur à l'état solide inférieur ou égal à celui du fer (Fe).

20

18. Procédé de caractérisation selon la revendication précédente comprenant en outre une troisième caractérisation d'au moins une plaquette du deuxième lot de plaquettes, ladite troisième caractérisation étant effectuée de manière à vérifier qu'une répartition des défauts est homogène le long d'une partie au moins de la hauteur totale du premier lingot (1), par exemple par cartographie de durée de vie des porteurs de charge.

25

19. Procédé de caractérisation selon l'une quelconque des deux revendications précédentes comprenant en outre une caractérisation d'au moins une plaquette d'un troisième lot de plaquettes issu d'un deuxième lingot, dit lingot jumeau, ladite caractérisation étant l'une au moins parmi :

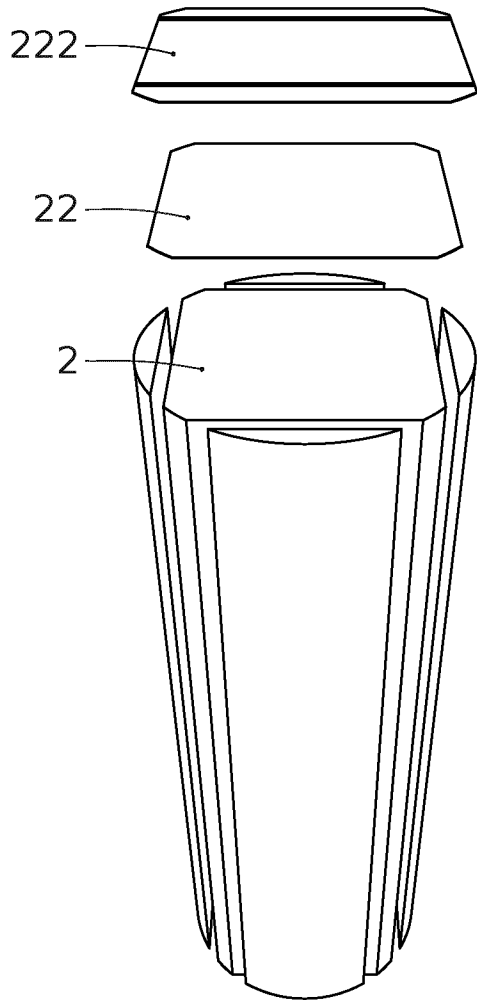
- 5
- une caractérisation *bis* de l'au moins une plaquette du troisième lot situé à une hauteur  $h'$  du deuxième lingot (1), ladite caractérisation *bis* étant destinée à déterminer une concentration  $C_1^{x'}(h')$  en impureté  $x$  dans une zone dite pauvre en défauts de l'au moins une
  - 10 plaquette du troisième lot, et une concentration  $C_2^{x'}(h')$  en impureté  $x$  dans une zone dite riche en défauts de l'au moins une plaquette du troisième lot, la teneur en défauts de la zone riche en défauts étant supérieure à celle de la zone pauvre en défauts, à partir des surfaces  $S_1, S_2$  et des concentrations  $C_1^x(H), C_2^x(H)$  en impureté  $x$
  - 15 déterminées (300, 600) par la première caractérisation, par extrapolation selon des hauteurs  $h' = h$  des premier et deuxième lingots :

$$C_1^{x'}(h') \cong C_1^x(h)$$

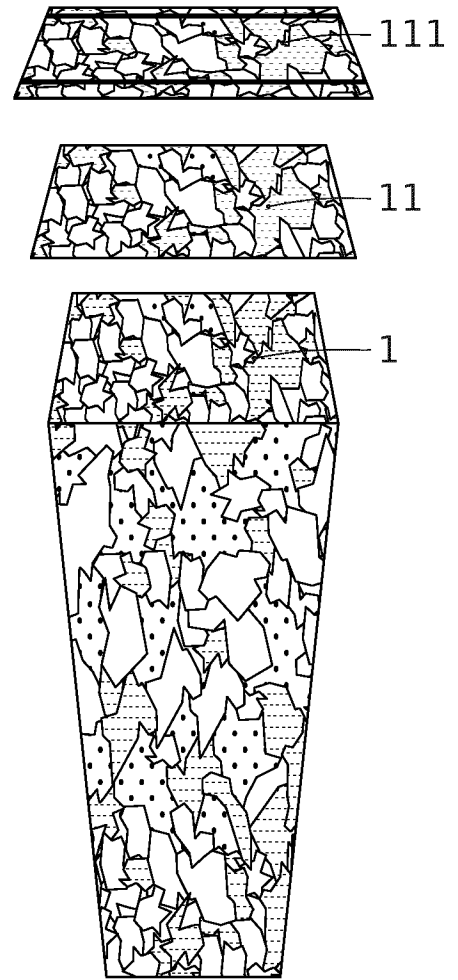
$$C_2^{x'}(h') \cong C_2^x(h)$$

20 le deuxième lingot étant élaboré à partir d'un bain liquide présentant une composition initiale  $C_0^{x'}$  en impureté  $x$  identique à celle relative au premier lingot,  $C_0^{x'} = C_0^x$ , et dans des conditions d'élaboration identiques aux conditions d'élaboration du premier lingot.

- 25
- une caractérisation *ter* d'au moins une plaquette du troisième lot, destinée à vérifier qu'une répartition des défauts étendus est homogène le long d'une partie au moins de la hauteur totale du deuxième lingot.



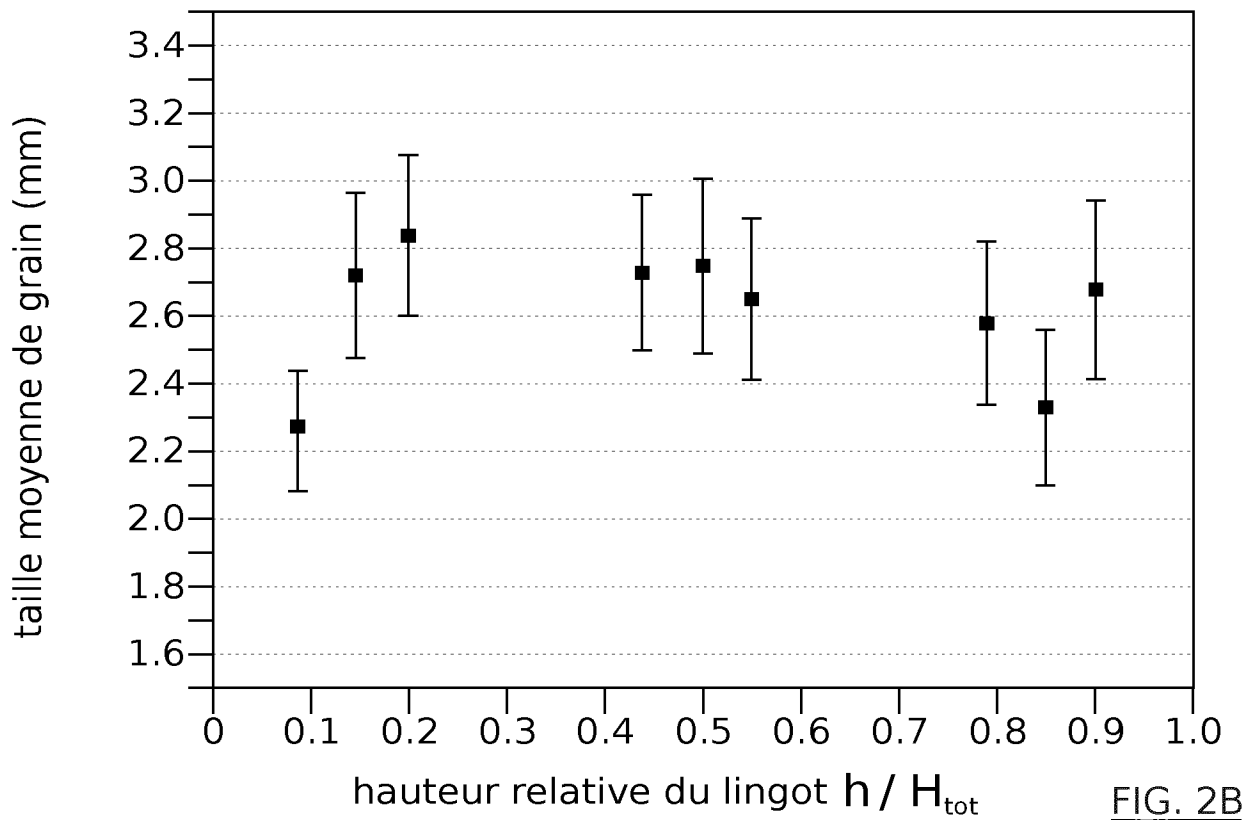
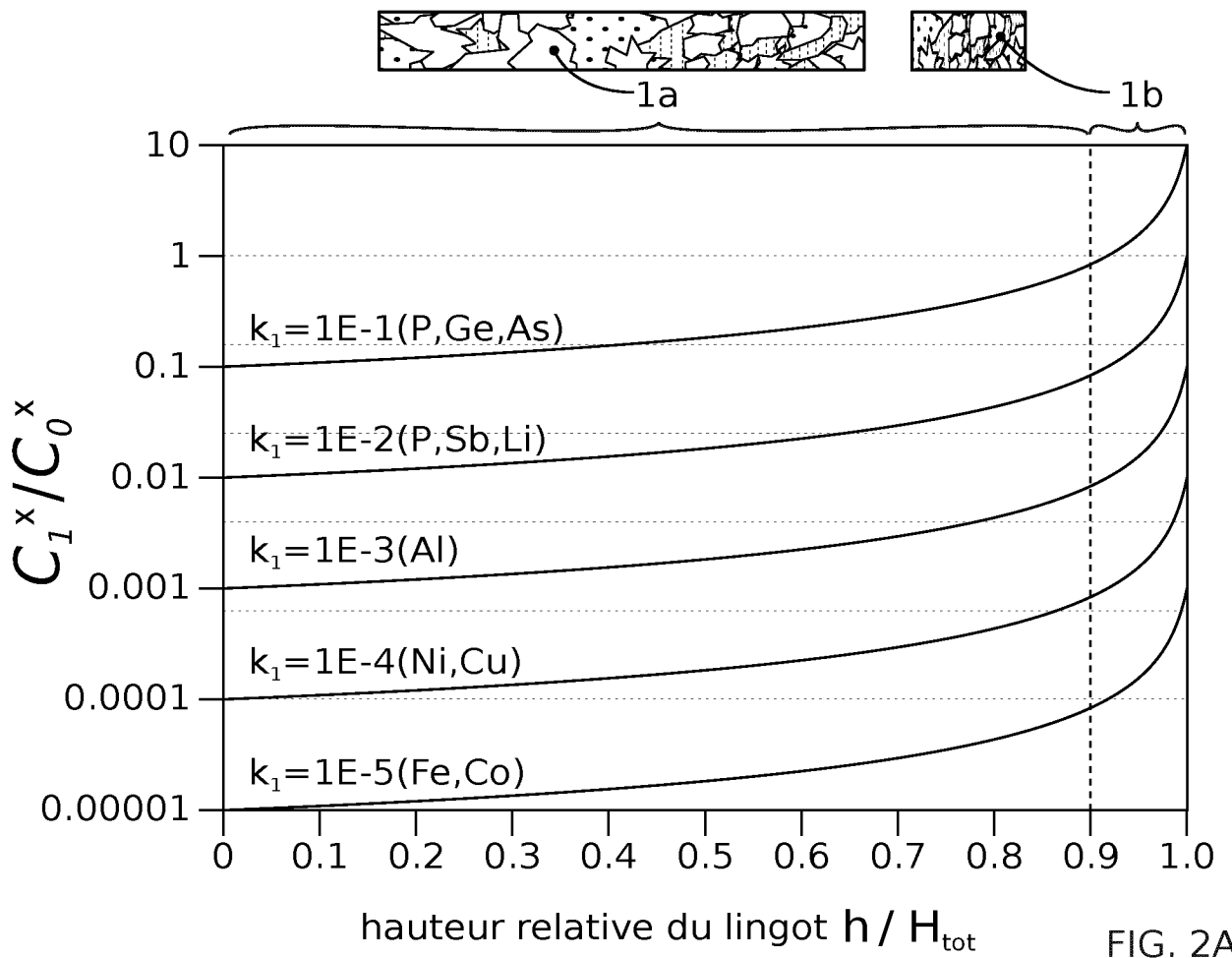
Croissance  
Czochralski



Croissance  
HEM

FIG. 1

2 / 6



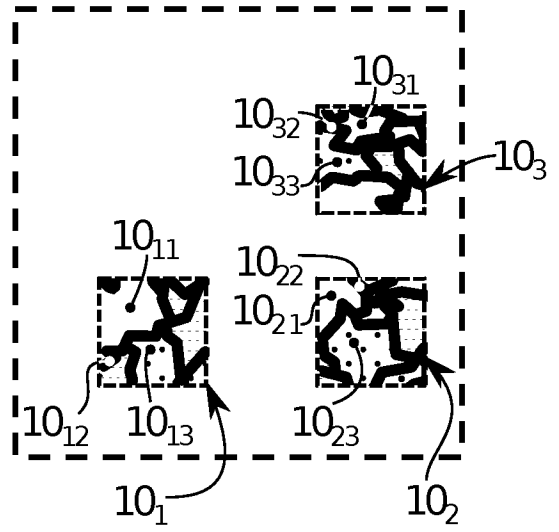
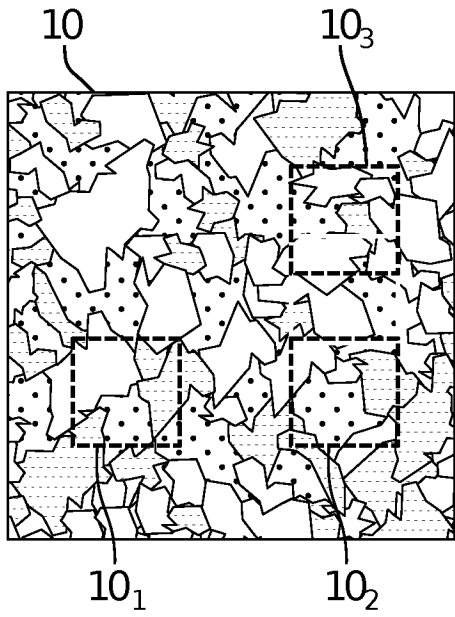


FIG.3A

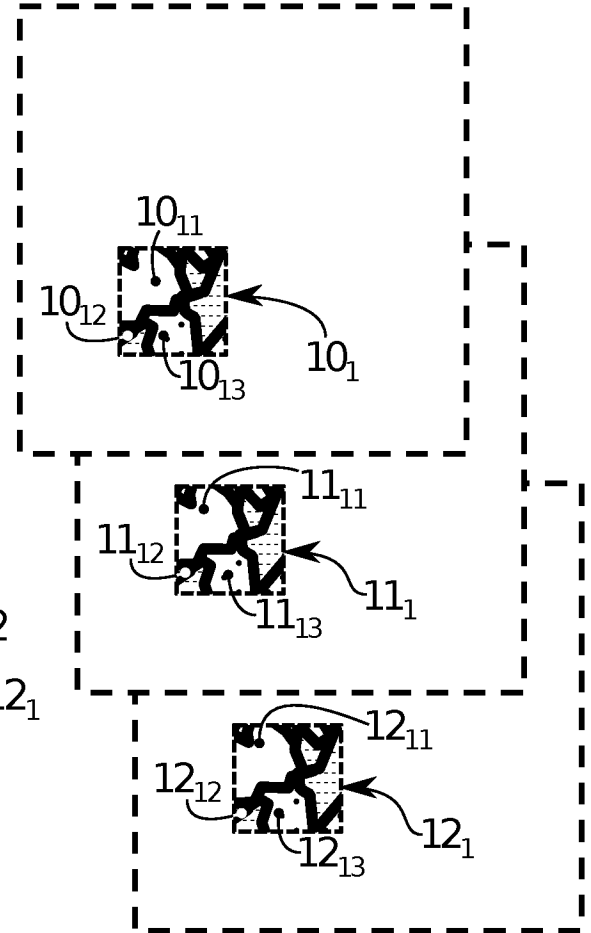
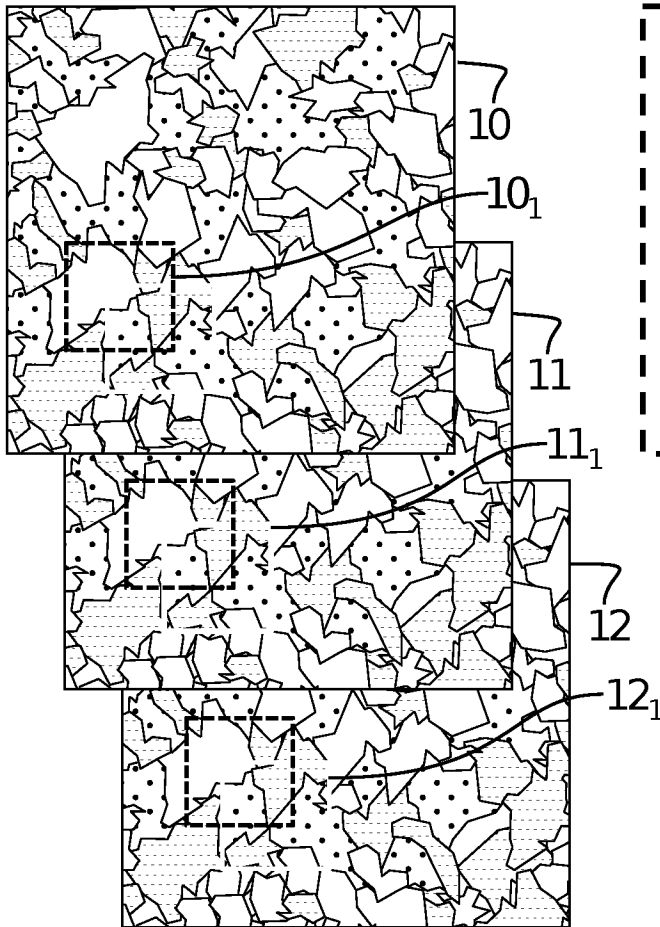


FIG.3B

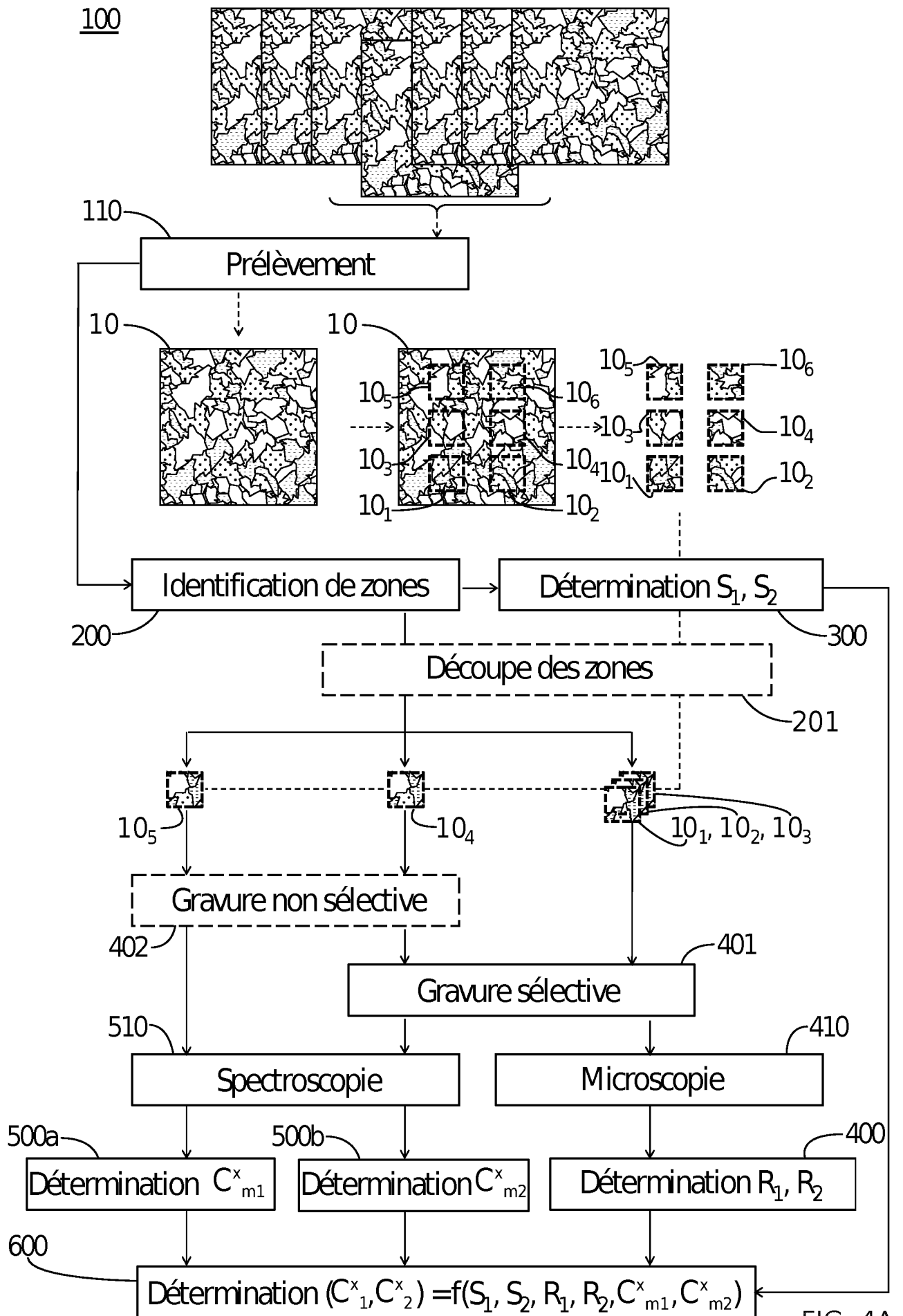


FIG. 4A

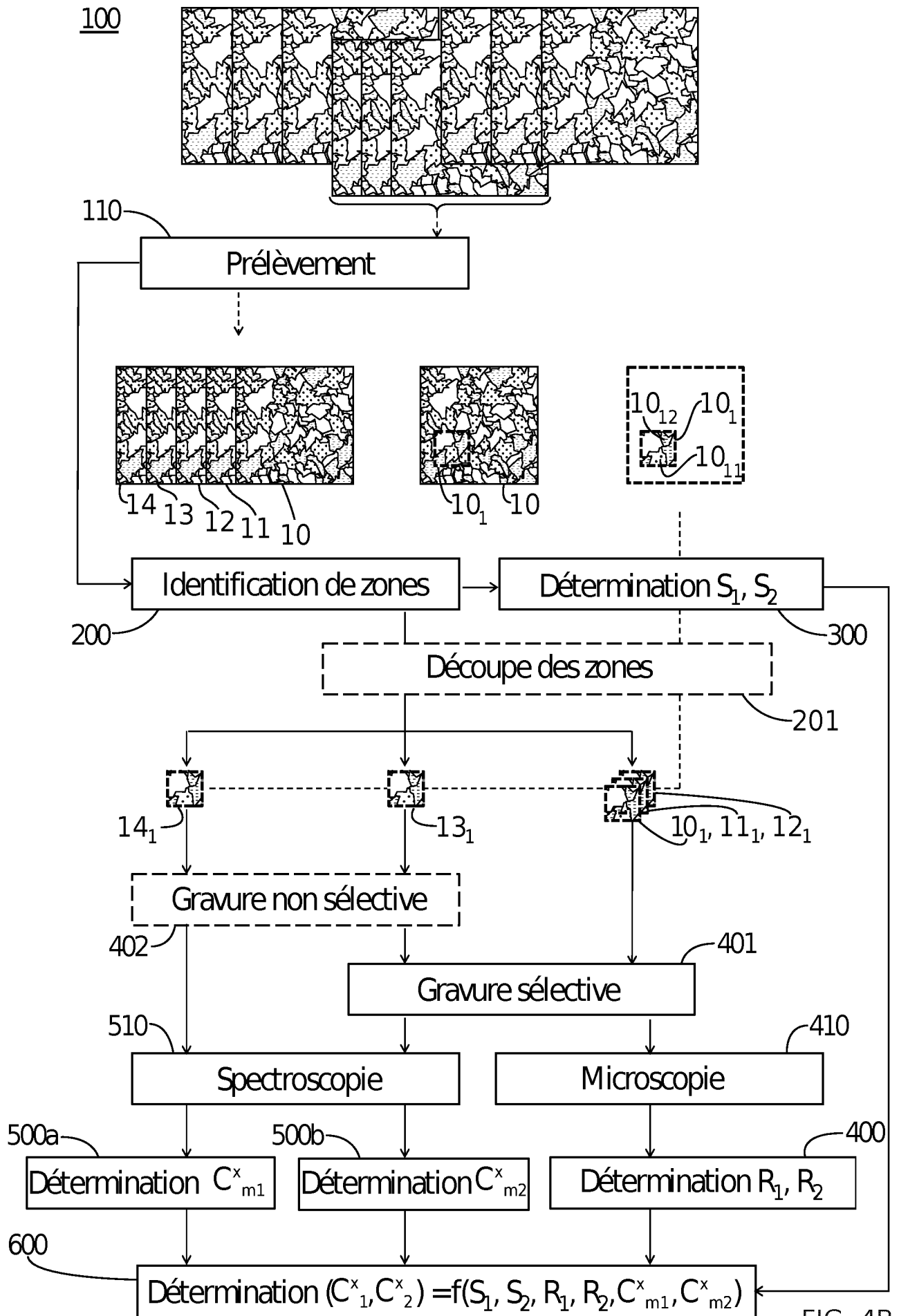


FIG. 4B

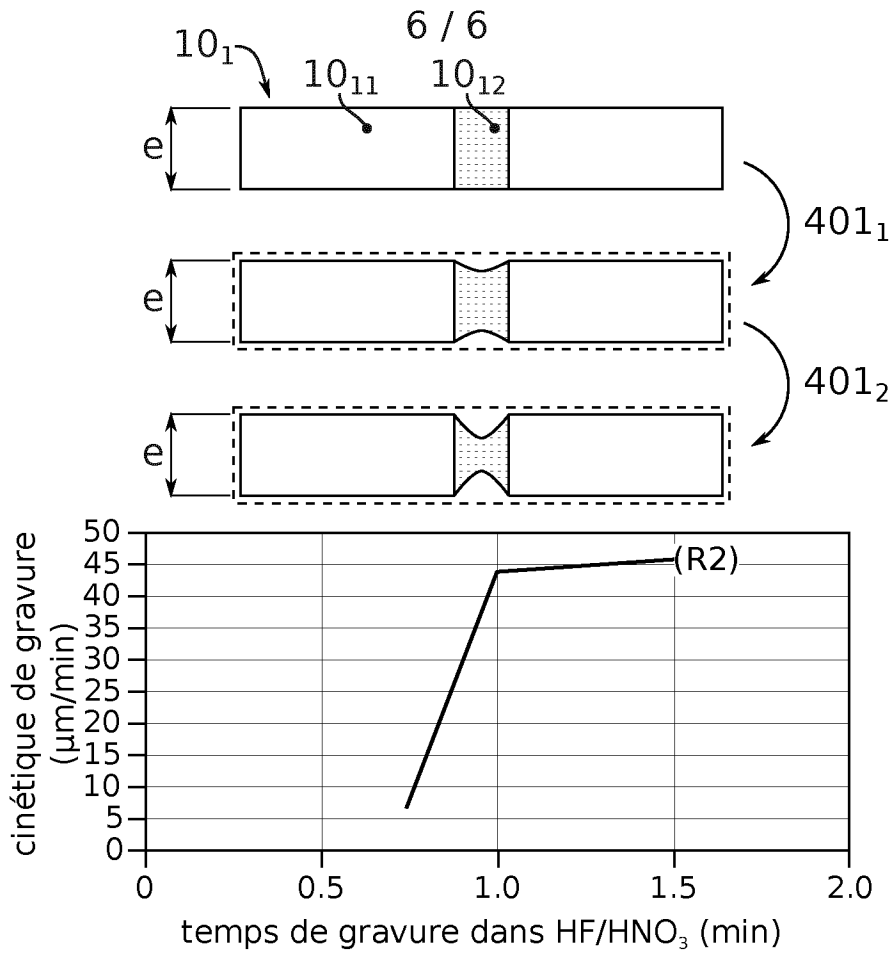


FIG. 5A

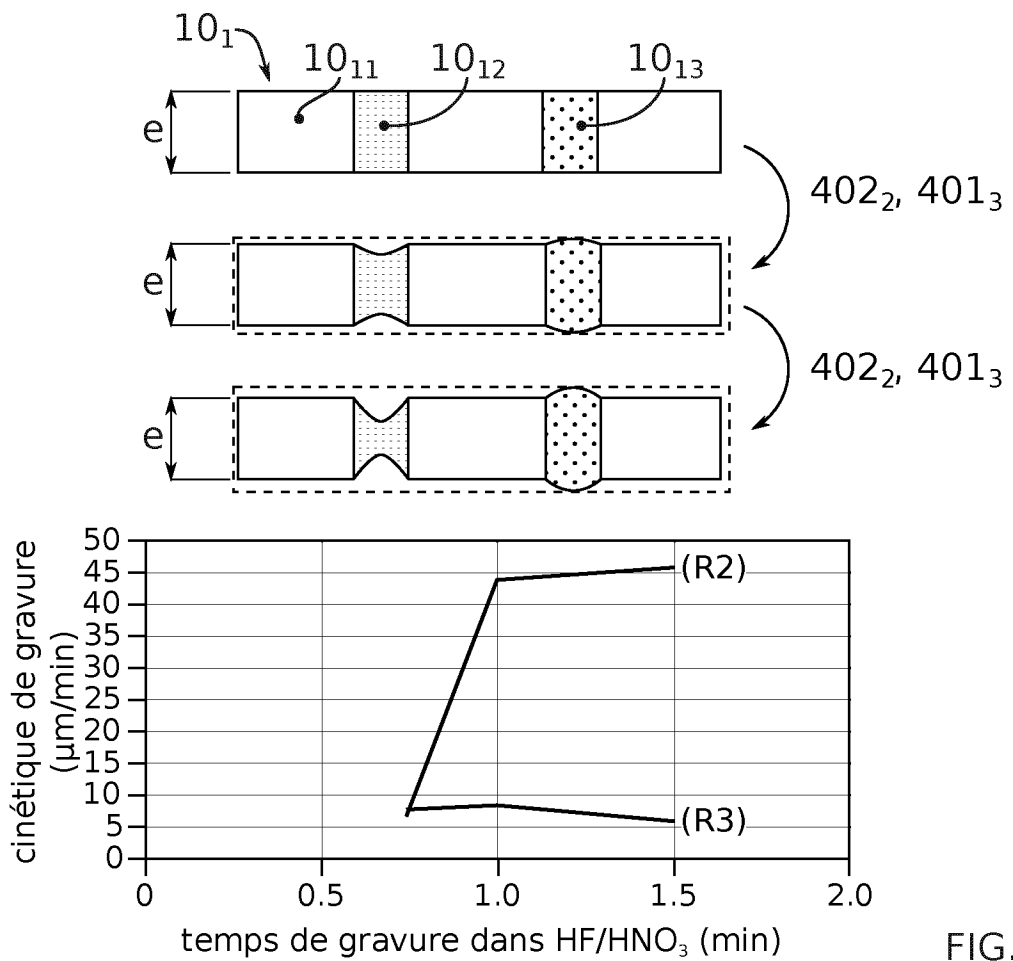


FIG. 5B

**RAPPORT DE RECHERCHE  
 PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications  
 déposées avant le commencement de la recherche

 N° d'enregistrement  
 national

 FA 848271  
 FR 1763078

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	XIAO-QIANG LI ET AL: "Precipitation and gettering behaviors of copper in multicrystalline silicon used for solar cells", TRANSACTIONS OF NONFERROUS METALS SOCIETY OF CHINA : ENGLISH EDITION = ZHONGGUO-YOUSE-JINSHU-XUEBAO, vol. 21, no. 3, 1 mars 2011 (2011-03-01), pages 691-696, XP055504654, AMSTERDAM, NL ISSN: 1003-6326, DOI: 10.1016/S1003-6326(11)60767-X * pages 691-692 * -----	1-19	G01N21/94 G01N21/95 G01N21/64 H01L21/66 G06T7/00
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			G01N H01L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
6 septembre 2018		Roy, Christophe	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	