

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2012/153046 A1**

(43) Date de la publication internationale  
15 novembre 2012 (15.11.2012)

WIPO | PCT

- (51) Classification internationale des brevets :  
*H01L 21/67* (2006.01) *H01L 21/428* (2006.01)  
*H01L 31/032* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2012/050994
- (22) Date de dépôt international :  
3 mai 2012 (03.05.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
11 54015 10 mai 2011 (10.05.2011) FR
- (71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : **ELECTRICITE DE FRANCE** [FR/FR]; 22-30 avenue de Wagram, F-75008 Paris (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS** - [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **SAVIGAND, Grégory** [FR/FR]; 76, rue Aristide Briand - Bt 3B, Les Tamaris, F-91400 Orsay (FR). **LINCOT, Daniel** [FR/FR]; 10, rue des Sources, F-92160 Antony (FR).
- (74) Mandataires : **HASSINE, Albert** et al.; Cabinet Plasse-raud, 52, rue de la Victoire, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Déclarations en vertu de la règle 4.17 :  
— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)
- Publiée :  
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : HEAT TREATMENT BY INJECTION OF A HEAT-TRANSFER GAS

(54) Titre : TRAITEMENT THERMIQUE PAR INJECTION D'UN GAZ CALOPORTEUR.

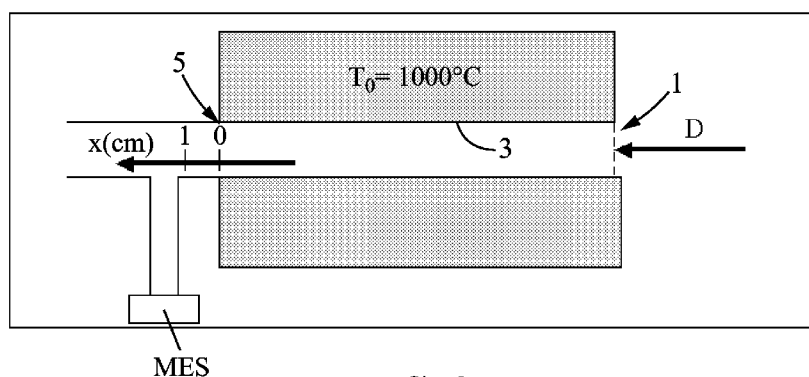


FIG. 3

(57) Abstract : The present invention relates to the heat treatment of a precursor that reacts with temperature, and that comprises in particular the steps of: preheating or cooling a heat-transfer gas to a controlled temperature, and injecting the preheated or cooled gas over the precursor. Advantageously, besides the temperature ( $T_0$ ) of the heat-transfer gas, the following are also controlled: the flow rate ( $D$ ) of the gas at the injection over the precursor, and also a distance ( $x$ ) between the precursor and an outlet (5) for injection of the gas over the precursor, in order to finely control the temperature of the precursor receiving the injected gas.

(57) Abrégé : La présente invention concerne le traitement thermique d'un précurseur réagissant avec la température, et comportant en particulier les étapes : préchauffer ou refroidir un gaz caloporteur à une température contrôlée, et injecter le gaz préchauffé ou refroidi sur le précurseur. Avantageusement, outre la température du gaz caloporteur

[Suite sur la page suivante]



WO 2012/153046 A1



### **Traitement thermique par injection d'un gaz caloporteur**

L'invention concerne le domaine des traitements thermiques de matériaux notamment en couches minces, et plus particulièrement les traitements thermiques dits « rapides »  
5 (traduction du terme anglais « Rapid Thermal Process »). Il s'agit typiquement de procédés capables d'appliquer des montées d'au moins 700°C en une durée de l'ordre de la minute.

Cette technique est avantageuse notamment pour recuire des semi-conducteurs en  
10 couches minces déposées sur substrats.

L'inertie du four dans lequel est appliqué le traitement thermique est un problème permanent dans ce type de technique. Il est en effet difficile de contrôler les montées en température (et aussi les refroidissements, notamment mais non exclusivement pour  
15 les effets de trempe).

En outre, des capteurs de température sont habituellement positionnés nécessairement près des éléments chauffants et près du substrat pour en connaître la température, le plus précisément possible. Une adaptation industrielle de ce type de procédé pour des  
20 substrats de grande dimension nécessite alors des coûts importants.

On connaît actuellement des procédés de traitement thermique rapide basés sur plusieurs sortes de technologies :

- le recuit par infrarouge : les longueurs d'onde utilisées sont des infrarouges courts  
25 (0,76 à 2µm) ou moyens (2 à 4 µm) ; la température du substrat (et de la (ou des) couche(s) que porte le substrat) est contrôlée par la puissance émise par les émetteurs infrarouges et peut suivre des montées très rapide comme par exemple atteindre 700°C en moins d'une minute ;
- le recuit par défilement dans une enceinte chaude : le substrat transite d'une  
30 enceinte froide à une enceinte chaude éventuellement par l'intermédiaire d'une

enceinte tampon à température intermédiaire ; la vitesse de défilement du substrat permet le contrôle des rampes de température ;

- le recuit par induction : le substrat est déposé sur un porte-substrat magnétique et un champ magnétique est appliqué en créant un courant induit dans le porte-substrat, lequel s'échauffe par effet Joule en chauffant le substrat.

5

Le premier type de procédé présente certains inconvénients :

- il s'agit d'un processus de recuit indirect qui s'effectue par l'intermédiaire de la lumière ;
- de plus, le comportement thermique des enceintes de réaction sont dépendantes des caractéristiques optiques du substrat ;
- en outre, il est possible de contrôler des montées en température mais pas des effets de trempe.

10

Ces facteurs rendent le contrôle de la température délicat.

15

Le deuxième type de procédé présente l'inconvénient d'utiliser une enceinte chaude restant donc à température fixe. L'enceinte doit avoir alors une dimension adaptée à la surface du substrat, ce qui augmente la consommation d'énergie et de là les coûts d'application industrielle.

20

L'intérêt manifeste du troisième type de procédé est la vitesse élevée de montée en température (plusieurs centaines de degrés par seconde). Toutefois, dans certaines applications, le substrat est souvent en verre et chauffe alors beaucoup plus rapidement sur sa face inférieure (en contact avec le porte-substrat) que sur sa face supérieure, ce qui provoque des gradients thermiques dans l'épaisseur de verre. Les contraintes thermiques provoquées conduisent souvent à une rupture du verre.

25

Dans tous les procédés présentés ci-dessus, il est difficile, voire impossible, de mesurer la température réelle de l'échantillon. La mesure de température est toujours indirecte (sur le porte-substrat, sur une paroi du four, ou autre).

30

La présente invention vient améliorer la situation.

Elle propose à cet effet un procédé de traitement thermique d'un précurseur réagissant avec la température, comportant les étapes :

- 5       - préchauffer ou refroidir un gaz caloporteur à une température contrôlée, et
- injecter le gaz préchauffé ou refroidi sur le précurseur.

10       Ainsi, le traitement thermique par projection d'un gaz chaud permet de fixer la température du substrat et de la couche mince qu'il porte. On choisit préférentiellement un gaz à capacité calorifique élevée. Par exemple, l'argon est un bon candidat, déjà en tant que gaz neutre (donc non susceptible de réagir de façon non souhaitée avec la couche mince), mais aussi pour ses capacités calorifiques. Le gaz monte donc très vite en température et apporte alors la chaleur directement à la surface du substrat.

15       Il n'est plus nécessaire de positionner un capteur de température à proximité du substrat. La projection de gaz peut être en continu. Le contrôle de la température en chauffage (et en refroidissement aussi) est avantageusement atteint par des techniques à très bas coût de mise en œuvre. Un outil de gestion des rampes de température en montée et en refroidissement permet alors de coupler les contrôles à la fois du

20       chauffage et du refroidissement du substrat. La projection du gaz à la surface du substrat permet de contrôler la température réelle appliquée.

25       Outre la température du gaz caloporteur, on contrôle aussi le débit du gaz à l'injection sur le précurseur. Comme on le verra en référence aux figures 4(a) et 4(b), ce paramètre a une influence sur la température de surface du précurseur recevant l'injection de gaz.

30       Outre la température du gaz caloporteur, on contrôle aussi une distance entre le précurseur et une sortie d'injection du gaz sur le précurseur. Comme on le verra encore en référence aux figures 4(a) et 4(b) décrites ci-après, ce paramètre a aussi une influence sur la température de surface du précurseur recevant l'injection de gaz.

Le gaz caloporteur peut comporter au moins un élément parmi l'hydrogène, l'argon et l'azote, ces gaz étant avantageux en raison de leurs capacités thermiques pour le transport de la chaleur.

5

Le préchauffage du gaz comporte, dans une réalisation concrète décrite ci-après, une élévation en température du gaz de l'ordre de 1000°C.

10 Dans ces conditions, l'injection de gaz produit une montée en température à la surface du précurseur recevant le gaz, de l'ordre de quelques dizaines de degrés par seconde, pour un débit de gaz injecté de l'ordre de quelques litres par minute (par exemple entre 3 et 6 litres par minute).

15 L'élévation de température du précurseur peut atteindre en surface au moins 400°C en quelques dizaines de secondes, avec une distance entre le précurseur et une sortie d'injection du gaz sur le précurseur inférieure à cinq centimètres.

20 Pour le refroidissement, le procédé peut comporter en outre une injection de gaz froid, par exemple après le recuit pour produire un effet de trempe. Avantageusement, la surface du précurseur recevant le gaz froid peut être refroidie à une vitesse de l'ordre de 100°C en quelques secondes.

25 Une telle réalisation décrite ci-dessus est avantageuse, notamment mais non exclusivement, pour un précurseur comportant des espèces atomiques des colonnes I et III, et éventuellement VI, de la classification périodique des éléments, pour l'obtention, après traitement thermique, d'une couche mince sur substrat d'un alliage I-III-VI<sub>2</sub> à propriétés photovoltaïques. On peut également la considérer pour des éléments des colonnes I, II, IV, VI (préférentiellement Cu, Zn, Sn, S ou Se) pour la formation d'un alliage I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub>. Des éléments de la colonne V, comme le phosphore peuvent être  
30 considérés aussi, notamment pour la formation d'alliages II-IV-V (par exemple ZnSnP).

La présente invention vise aussi une installation de traitement thermique pour la mise en œuvre du procédé ci-avant, et comportant :

- un circuit d'acheminement du gaz comportant des moyens de chauffage et/ou des moyens de refroidissement du gaz, et
- un injecteur du gaz sur le précurseur, terminant le circuit précité.

Dans un exemple de réalisation décrit en détails ci-après, l'injecteur peut simplement se présenter sous la forme d'une tubulure (portant la référence 5 sur la figure 8(a) ou la figure 8(b)) d'un conduit (3) d'injection du gaz sur le précurseur.

Dans une réalisation possible, les moyens de chauffage comportent une résistance thermique apte à dégager de la chaleur par application d'un courant circulant dans la résistance. Ainsi, les moyens de chauffage peuvent comporter en outre un circuit de commande de l'intensité de ce courant pour régler la température de chauffe de la résistance et, de là, la température du gaz à injecter.

Les moyens de refroidissement peuvent comporter un module à effet Pelletier et/ou un circuit réfrigérant, ainsi qu'un circuit de commande aussi pour régler la température de refroidissement du gaz.

Il est avantageux de prévoir dans le circuit d'acheminement du gaz au moins une vanne d'arrêt/circulation du gaz (pour un fonctionnement binaire de l'injection comme on le verra dans la description détaillée ci-après). Cette vanne peut servir aussi à régler le débit de gaz injecté.

L'installation comporte avantageusement des moyens de déplacement relatif de l'injecteur par rapport au précurseur, au moins en hauteur (en configuration verticale ou non) pour régler une distance entre l'injecteur et le précurseur (et, de là, la température à la surface du précurseur comme décrit ci-après en référence aux figures 4(a) et 4(b)).

L'installation peut comporter aussi des moyens de déplacement du précurseur, par rapport à l'injecteur, sur un tapis roulant dans une direction perpendiculaire à un axe d'injection du gaz issu de l'injecteur. Un exemple de ce type d'installation pour la mise en œuvre d'un procédé de type dit « en batch » sera décrit plus loin en référence à la figure 8(a). Ce type de procédé est avantageux notamment pour des précurseurs déposés sur substrats non souples, par exemple en verre.

Dans le cas où le précurseur est une couche mince déposée sur un substrat souple, l'installation peut être conçue pour opérer selon un procédé de type dit « en roll-to-roll ». A cet effet, l'installation comporte deux rouleaux motorisés sur lesquels le substrat est enroulé, et, par action des rouleaux, le substrat s'enroule sur un rouleau et se déroule de l'autre rouleau, créant un déplacement du précurseur, par rapport à l'injecteur, dans une direction perpendiculaire à un axe d'injection du gaz issu de l'injecteur (figure 8(b) sur laquelle les rouleaux précités comportent les références R1,R2).

Bien entendu, d'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à l'examen de la description détaillée d'exemples possibles de réalisation, présentée ci-après, et des dessins ci-annexés sur lesquels :

- la figure 1 représente schématiquement une installation pour la mise en œuvre de l'invention,
- la figure 2 illustre en particulier la zone recuite sur un précurseur, par la mise en œuvre du procédé de l'invention,
- la figure 3 illustre schématiquement un dispositif utilisé pour la caractérisation thermique ;
- les figures 4(a) et 4(b) illustrent des évolutions temporelles de température de réaction  $T_r$  en fonction de paramètres d'injection du gaz tels que le débit  $D$  du gaz dans un conduit d'injection et la distance  $x$  entre la tubulure de sortie de ce conduit et le précurseur, respectivement pour un débit  $D=3$  litres par minute (a) et  $D=6$  litres par minute (b) ;

- la figure 5 illustre une combinaison en parallèle d'éléments chauffants pour contrôler les vitesses de montée et de descente en température du gaz ;
- la figure 6 illustre une combinaison en série d'éléments chauffants pour contrôler les vitesses de montée et de descente en température du gaz ;
- 5 - la figure 7 montre un exemple de rampe de traitement thermique possible à partir d'une installation présentée en figure 5 ou en figure 6 ;
- les figures 8(a) et 8(b) représentent schématiquement un exemple d'intégration de l'installation sur une ligne industrielle, respectivement de type « batch » (a) ou de type « roll to roll » (b).

10

Ci-après on décrit à titre aucunement limitatif une application du procédé de l'invention à la fabrication d'alliages de type I-III-VI<sub>2</sub> de structure cristallographique de type chalcopyrite et à propriétés photovoltaïques. On cherche à faire réagir à pression contrôlée un précurseur (en forme de couche mince) dans une atmosphère réactive. La notation « I » (respectivement « III » et « VI ») désigne les éléments de la colonne I (respectivement III et VI) de la classification périodique des éléments, tels le cuivre (respectivement l'indium et/ou le gallium et/ou l'aluminium, et le sélénium et/ou le soufre). Dans une réalisation classique, le précurseur comporte des éléments I et III, et il est obtenu sous la forme d'un alliage I-III suite à un premier recuit (« recuit réducteur » défini ci-après). Une fois que les éléments I et III ont été bien mélangés dans l'alliage obtenu après ce premier recuit, on procède à un recuit réactif, en présence d'élément(s) VI, pour leur incorporation dans l'alliage I-III et pour la cristallisation de l'alliage final chalcopyrite I-III-VI<sub>2</sub>. Cette réaction est dite de « sélénisation » et/ou de « sulfuration », dans ce contexte.

25

Bien entendu, dans une autre forme de réalisation, l'élément VI peut être également présent initialement dans la couche précurseur et le procédé de l'invention prévoit l'injection d'un gaz chaud pour recuire le précurseur et obtenir sa cristallisation selon la stœchiométrie I-III-VI<sub>2</sub>.

30

Dans la suite, il est désigné par :

- **précurseur** : un dépôt composé d'un ou plusieurs des éléments : Cu, In, Ga, Al mais aussi possiblement Se, S, Zn, Sn, O, sur un substrat ;
- **recuit réducteur** : un recuit du précurseur avec un gaz comportant au moins l'un des éléments : alcool, amines, hydrogène (H<sub>2</sub>) ;
- 5 - **recuit réactif** : une réaction de cristallisation qui consiste à faire réagir avec un élément réactif le précurseur ayant subi ou non un recuit réducteur préalable ;
- **D** : la valeur de débit du gaz injecté sur le précurseur ;
- **x** : une distance entre le substrat et une tubulure d'un conduit d'injection du gaz sur le précurseur ;
- 10 - **T** : la température des éléments chauffants du gaz ;
- **Tr** : la température de recuit à la surface du précurseur.

En référence à la figure 1, un flux d'entrée de gaz 1 subit une modification de température, par exemple une élévation de température, dans une enceinte thermique comportant un conduit 3 renfermant un élément chauffant 4 auquel est appliquée une alimentation électrique 2. En sortie 5 du conduit 3, le gaz présente une température  $T(0,D,T_0)$  qui est fonction de son débit  $D$  dans le conduit 3 et de la température  $T_0$  de l'élément chauffant 4. La référence 6 de la figure 1 désigne ici un précurseur à base de Cu, In, Ga, Zn, Sn, Al, Se, et/ou S, subissant un traitement thermique (ou « recuit » ci-après) à une température  $Tr(x,D,T_0)$ . Cette température de recuit  $Tr$  dépend, là encore, du débit  $D$  et de la température  $T_0$  de l'élément chauffant, mais aussi de la distance  $x$  séparant le précurseur 6 de la tubulure de sortie 5 du conduit 3. On peut prévoir avantageusement en outre un circuit 7 de récupération des gaz. Plus particulièrement, les gaz injectés peuvent être récupérés, pour être ensuite chauffés à nouveau et réinjectés sur le précurseur de façon à avoir un circuit fermé, avantageux pour des questions de coûts.

Comme illustré sur la figure 2, le recuit par propulsion de gaz chaud présente, parmi ses avantages, celui de recuire uniquement la surface A d'un précurseur sur substrat B. En effet, il a été observé que la propulsion du gaz affecte directement la surface du

précurseur et permet un recuit local (zone A). L'autre partie (partie B) est chauffée différemment (chauffée dans une moindre mesure et surtout plus lentement).

5 Or, cette propriété est avantageuse, notamment lorsque le substrat présente des fragilités mécaniques, dans des conditions de variations thermiques. Tel est le cas par exemple des substrats de verre, classiquement utilisés pour la fabrication de panneaux solaires, sur lesquels sont déposées des couches photovoltaïques I-III-VI<sub>2</sub> souvent par l'intermédiaire de couches de molybdène.

10 Ainsi, un premier avantage d'un tel recuit localisé en surface du précurseur est d'éviter la casse du substrat en verre.

Des mesures de la température d'un flux d'argon en sortie de l'enceinte, en fonction :

- de la distance  $x$  au plan de sortie 5 du conduit 3,
- 15 - et du débit  $D$  de gaz

ont été réalisées.

Le gaz utilisé est, dans cet exemple de réalisation, de l'argon à une pression  $P$  de 1 bar en entrée 1 de l'installation et à température ambiante (autour de 20°C).

20 On a représenté sur la figure 3 les éléments d'un dispositif pour mesurer la température du gaz en sortie 5. Une consigne de température  $T_0$  (par exemple  $T_0=1000^\circ\text{C}$ ) est donnée à l'élément chauffant (par exemple à l'aide d'un circuit de commande comprenant un variateur de type potentiomètre, réglant l'intensité aux bornes de l'élément chauffant 4, telle une résistance chauffante par exemple). Le débit  $D$  du gaz  
25 peut être géré par le degré d'ouverture d'une vanne en amont de l'entrée 1 (non représentée sur la figure 3) et peut faire l'objet d'une consigne fixe  $D=D_0$ . En revanche, on cherche ici à mesurer la température  $T_r$  en fonction en particulier de la distance  $x$  en sortie 5 de l'enceinte (donnée par exemple en cm par une règle de mesure MES).

30

L'évolution temporelle de la température  $T_r$ , pour différentes distances mesurées  $x$ , est donnée sur la figure 4(a) en particulier pour un débit  $D$  de gaz (Argon) de 3 litres par minute. On a représenté une même évolution sur la figure 4(b) mais avec un débit  $D$  de 6 litres par minute. L'instant « 0 » sur l'axe des abscisses correspond à l'ouverture de la vanne d'injection de gaz dans l'enceinte 1.

On observe alors que :

- plus on s'éloigne de la sortie 5 (distance  $x$  croissante), plus la température  $T_r$  atteinte diminue ;
- plus on augmente le débit  $D$ , plus la température  $T_r$  augmente rapidement, d'une part, et moins la température  $T_r$  atteinte est dépendante de la distance, d'autre part.

Ainsi, un deuxième avantage de l'invention consiste en ce qu'il est possible de contrôler très finement la température  $T_r$  du gaz injecté sur le précurseur, par un contrôle du débit de gaz  $D$  et de la position  $x$  du substrat par rapport à la sortie 5.

On a représenté alors sur les figures 5 et 6 une installation utilisant une combinaison d'éléments chauffant/refroidissant à faible inertie thermique. La figure 5 présente une combinaison en parallèle d'éléments chauffant et refroidissant. Le gaz en entrée 1 est orienté par l'intermédiaire d'une vanne  $V1$  à trois voies vers deux circuits (un circuit chaud à température de consigne  $T_c$  et un circuit froid à température de consigne  $T_f$ ). Si le gaz passe par le circuit chaud (comportant une résistance chauffante 14 pilotée par une alimentation électrique variable 12), sa température est contrôlée par un circuit de commande comprenant par exemple un potentiomètre fixant par exemple une tension d'alimentation 12. Puis, le gaz suit son trajet à travers une vanne  $V2$  à trois voies et sort du conduit 5 pour apporter de la chaleur à la surface du précurseur. Dans le cas où il est orienté par la vanne  $V1$  dans le circuit froid (comportant par exemple un circuit réfrigérant 24 piloté par une alimentation électrique réglable 22), le gaz se refroidit et en particulier, sa température de refroidissement est contrôlée par un circuit de commande (comportant par exemple un potentiomètre) fixant par exemple une tension d'alimentation 22.

Dès lors que les alimentations 12 et 22 sont réglables, il n'est aucunement nécessaire de prévoir deux conduits distincts (un chaud et un froid) et, en référence à la figure 6, il peut être avantageux de mettre en œuvre une combinaison en série d'éléments chauffant et refroidissant. La température de refroidissement  $T_f$  de l'élément refroidissant 24 est contrôlée par la tension de l'alimentation électrique 22 et il en est de même pour l'élément chauffant 14 avec l'alimentation 12. En outre, on peut ici se servir du refroidissement du gaz par l'élément 24 pour faire transiter un gaz froid dans l'élément chauffant 14 pour accélérer son refroidissement.

10

La figure 7 illustre à titre d'exemple une rampe de température avantageuse pour une sélénsation, appliquée en combinant la variation de débit  $D$  au chauffage des éléments de la figure 6 pour une position du précurseur à une distance  $x$  fixe.

15

La température du gaz est portée de la température ambiante (par exemple  $25^{\circ}\text{C}$ ) à  $600^{\circ}\text{C}$  en une minute. La température de l'élément chauffant augmente. Il se stabilise pour appliquer un palier à  $600^{\circ}\text{C}$  pendant une minute. Puis, l'élément refroidissant est enclenché pour que le gaz se refroidisse ici en une minute jusqu'à  $400^{\circ}\text{C}$ . Les tensions d'alimentation des deux éléments chauffant et refroidissant sont stabilisées et le débit du gaz est fixe pour assurer un palier d'une minute à  $400^{\circ}\text{C}$ . Enfin, le gaz est refroidi de  $400^{\circ}\text{C}$  à  $-10^{\circ}\text{C}$  en 2 minutes pour produire un effet de trempe par exemple. L'élément chauffant est arrêté et l'élément refroidissant est actif pendant cette période.

20

25

On comprendra ainsi que le procédé au sens de l'invention peut avantageusement comporter :

- une ou plusieurs étapes d'injection de gaz chaud pour produire une montée en température à la surface du précurseur recevant le gaz, de l'ordre de quelques dizaines de degrés par seconde,
- une ou plusieurs étapes de maintien à température sensiblement constante du précurseur, et

30

- une ou plusieurs étapes d'injection de gaz froid pour produire un refroidissement en température à la surface du précurseur recevant le gaz, de l'ordre de quelques dizaines de degrés par seconde.

5 Ces étapes peuvent être, pour certaines, interverties de manière à définir des périodes successives de chauffage, de maintien en température ou de refroidissement, comme représenté sur la figure 7.

10 En particulier, ces étapes de chauffage, maintien en température, ou refroidissement s'enchaînent selon une succession prédéterminée définissant un profil temporel de variation de température appliquée à la surface du précurseur recevant le gaz, comme le profil représenté à titre d'exemple sur la figure 7, pour une séquence choisie de traitement thermique du précurseur.

15 On décrit ci-après un exemple de choix possible de matériel pour contrôler la température du gaz injecté.

20 Concernant les éléments chauffants 14, des résistances chauffantes (sous forme de bande ou de fil) composées d'un alliage de fer, chrome, nickel et aluminium, capable de monter à 1400°C, peuvent par exemple être utilisées. Elles sont disponibles dans le commerce (par exemple distribuées par l'entreprise suédoise Kanthal®).

25 Concernant les éléments refroidissants, des modules à effet Peltier, ou encore un circuit de gaz froid transitant dans un serpentin, peuvent être utilisés. Les modules à effet Peltier sont des systèmes thermoélectriques fonctionnant comme suit : une différence de potentiel appliqué à un module permet d'obtenir un refroidissement jusqu'à 18°C en dessous de la température ambiante. Pour descendre plus bas en température, on connaît aussi des systèmes par compresseur de vapeur qui permettent d'atteindre des valeurs en dessous de 0°C. Il existe dans le commerce des  
30 refroidisseurs de gaz dont plusieurs produits sont présentés notamment sur le site [www.directindustry.fr](http://www.directindustry.fr).

Par la mise en œuvre de l'invention, il est possible d'appliquer des rampes de température « ultra rapides », à savoir de l'ordre de 500°C en moins d'une demi-minute sur la surface d'un échantillon par propulsion de gaz chaud, et ce sans inertie thermique. L'intégration du procédé de l'invention dans une ligne de production industrielle de panneaux solaires notamment est avantageuse avec des recuits rapides nécessitant des temps de maintien en température très faibles (de 1 à 5 minutes pour l'inter-miction d'élément VI dans le précurseur par exemple).

10 En référence à la figure 8(a), des échantillons à recuire viennent en défilement sur une ligne selon un procédé dit « en batch ». Les échantillons 52 sont disposés les uns derrière les autres sur un tapis défilant 51, le tapis amenant ainsi chaque précurseur pour être traité thermiquement sous le conduit 3 d'injection de gaz (flèche 54). Le tapis s'arrête le temps nécessaire pour traiter le précurseur. Lorsque la durée de traitement est dépassée. Le tapis apporte l'échantillon suivant, selon le sens de défilement 53, et répète la séquence. Un tel type de procédé est adapté notamment lorsque le substrat est non souple, par exemple en verre.

20 On décrit maintenant, en référence à la figure 8(b), un procédé dans lequel le substrat 6 est souple (par exemple un feuillard métallique ou en polymère(s)) et déroulé entre deux rouleaux R1, R2, selon un procédé de type dit « Roll to Roll ». Dans ce cas, le substrat 6 portant le précurseur est débobiné et le traitement s'effectue directement sur sa surface (flèche 54).

25 D'une manière similaire au précédent mode de réalisation (figure 8(a)), le précurseur se déroule progressivement par action des rouleaux R1, R2. La partie à traiter est placée sous le conduit d'injection 3. Le déroulement est alors arrêté. Après traitement, une autre partie du précurseur non traitée se substitue à la précédente par actionnement des rouleaux R1, R2 et le procédé est répété.

30

La mise en œuvre de l'invention peut être totalement automatisée puisqu'une simple électrovanne à l'entrée du conduit 3 (et/ou encore en amont du conduit 3) permet de laisser passer ou non un gaz chaud (ou froid). Une conception binaire du fonctionnement de telle(s) électrovanne(s) permet de déterminer le temps de défilement du précurseur en lien exact avec le temps de son traitement.

Il est possible alors de prévoir une synchronisation entre le défilement d'un précurseur et son traitement thermique. On peut considérer en particulier deux états binaires (injection de gaz chaud ou non) pour l'application d'un traitement sur le précurseur et son défilement. Un état « 1 » correspond alors à l'application du traitement thermique sur le précurseur, et l'état « 0 » correspond à l'arrêt du traitement thermique. Néanmoins, pour rappel, la température sur le précurseur peut être finement réglée ensuite en fonction :

- du débit  $D$  du gaz injecté,
- de sa température en sortie du conduit 3,
- et de la distance  $x$  entre l'ouverture du conduit 3 et le précurseur à traiter.

On notera alors qu'il est possible de faire varier la hauteur de la tubulure de sortie du conduit 3 pour régler la température souhaitée du précurseur, selon donc un déplacement vertical de la tubulure.

On peut prévoir aussi de régler finement le déplacement latéral de la tubulure (dans une direction perpendiculaire au défilement du substrat) pour effectuer une succession de traitements thermiques locaux et donc recuire toute la surface du substrat par déplacement selon les deux axes perpendiculaires au conduit 3. On peut ainsi recuire toute une surface de substrat ou n'appliquer qu'un traitement thermique local.

Il est possible de recuire des précurseurs provenant d'une étape antérieure de fabrication et obtenus par diverses techniques (électrolyse, pulvérisation de cibles ou « sputtering », imprimerie), en présence ou non d'agents réactifs.

On peut appliquer alors traitement thermique ultrarapide à la surface d'un substrat, et ce dans une gamme de température très large (de -50°C à 1000°C), en contrôlant finement des vitesses de montée en température et des vitesses de refroidissement (par l'intermédiaire du débit du gaz, de sa température et de la position du substrat).

5

Selon un autre avantage, l'injection du gaz sur le précurseur peut être effectuée dans des conditions de pression atmosphérique et ainsi, il n'est pas nécessaire de prévoir l'injection dans une enceinte fermée sous vide ou à basse pression. L'injection peut s'effectuer à l'air libre.

**REVENDICATIONS**

1. Procédé de traitement thermique d'un précurseur réagissant avec la température, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes :

- 5
- préchauffer ou refroidir un gaz caloporteur à une température contrôlée, et
  - injecter le gaz préchauffé ou refroidi sur le précurseur.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, outre la température du gaz caloporteur, on contrôle aussi le débit (D) dudit gaz à l'injection sur le précurseur.

10

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que, outre la température du gaz caloporteur, on contrôle aussi une distance (x) entre le précurseur et une sortie (5) d'injection du gaz sur le précurseur.

15

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gaz caloporteur comporte au moins un élément parmi l'hydrogène, l'argon et l'azote.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le préchauffage du gaz comporte une élévation en température du gaz de l'ordre de  
20 1000°C.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'injection de gaz produit une montée en température à la surface du précurseur recevant le gaz, de l'ordre de quelques dizaines de degrés par seconde, pour un débit de gaz injecté de  
25 l'ordre de quelques litres par minute.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'élévation de température du précurseur atteint en surface au moins 400°C en quelques dizaines de secondes, avec une distance (x) entre le précurseur et une sortie (5) d'injection du gaz sur le précurseur inférieure à cinq centimètres.  
30

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte une injection de gaz froid produisant un refroidissement de la surface du précurseur recevant le gaz froid de l'ordre de 100°C en quelques secondes.

5

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte :

- une ou plusieurs étapes d'injection de gaz chaud pour produire une montée en température à la surface du précurseur recevant le gaz, de l'ordre de quelques dizaines de degrés par seconde,
- une ou plusieurs étapes de maintien à température sensiblement constante du précurseur, et
- une ou plusieurs étapes d'injection de gaz froid pour produire un refroidissement en température à la surface du précurseur recevant le gaz, de l'ordre de quelques dizaines de degrés par seconde,

10

lesdites étapes de chauffage ou de refroidissement étant enchaînées selon une succession prédéterminée définissant un profil temporel de variation de température appliquée à la surface du précurseur recevant le gaz, pour une séquence choisie de traitement thermique du précurseur.

15

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le précurseur comporte des espèces atomiques des colonnes I et III, et éventuellement VI, de la classification périodique des éléments, pour l'obtention, après traitement thermique, d'une couche mince sur substrat d'un alliage I-III-VI<sub>2</sub> à propriétés photovoltaïques.

20

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le précurseur comporte des espèces atomiques des colonnes I, II et IV, et éventuellement VI, de la classification périodique des éléments, pour l'obtention, après traitement thermique, d'une couche mince sur substrat d'un alliage I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub>.

25

30

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le précurseur comporte des espèces atomiques des colonnes II et IV, et éventuellement V, de la classification périodique des éléments, pour l'obtention, après traitement thermique, d'une couche mince sur substrat d'un alliage II-IV-V.

5

13. Installation de traitement thermique pour la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comporte :

- un circuit (1,3) d'acheminement du gaz comportant des moyens de chauffage (12,14 ; 22,24) et/ou des moyens de refroidissement du gaz, et
- 10 - un injecteur (5) du gaz sur le précurseur, terminant ledit circuit.

14. Installation selon la revendication 13, caractérisée en ce que les moyens de chauffage comportent une résistance thermique (14) apte à dégager de la chaleur par application d'un courant circulant dans la résistance, et en ce que les moyens de  
15 chauffage comportent en outre un potentiomètre (12) de commande de l'intensité dudit courant pour régler la température de chauffe de la résistance.

15. Installation selon l'une des revendications 13 et 14, caractérisée en ce que les  
20 moyens de refroidissement comportent un module à effet Pelletier et/ou un circuit réfrigérant (24), ainsi qu'un potentiomètre (22) pour régler la température de refroidissement du gaz.

16. Installation selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisée en ce que le circuit  
25 d'acheminement comporte au moins une vanne (V1, V2) d'arrêt/circulation du gaz, et/ou pour régler le débit de gaz injecté.

17. Installation selon l'une des revendications 13 à 16, caractérisée en ce qu'elle  
comporte des moyens de déplacement relatif de l'injecteur par rapport au précurseur, au moins en hauteur pour régler une distance (x) entre l'injecteur et le précurseur.

30

18. Installation selon l'une des revendications 13 à 17, caractérisée en ce qu'elle comporte des moyens de déplacement du précurseur, par rapport à l'injecteur (3), sur un tapis roulant (51) dans une direction perpendiculaire à un axe d'injection du gaz issu de l'injecteur (3).

5

19. Installation selon l'une des revendications 13 à 17, caractérisée en ce que, le précurseur étant une couche mince déposée sur un substrat souple, elle comporte deux rouleaux motorisés (R1,R2) sur lesquels le substrat est enroulé, et, par action des rouleaux, le substrat s'enroule sur un rouleau et se déroule de l'autre rouleau, créant un déplacement du précurseur, par rapport à l'injecteur (3), dans une direction perpendiculaire à un axe d'injection du gaz issu de l'injecteur (3).

10

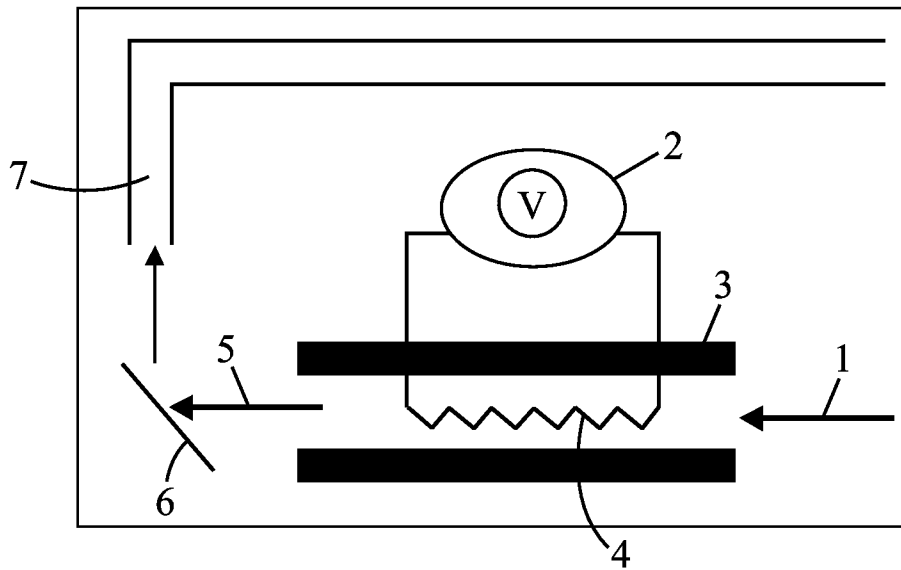


FIG. 1

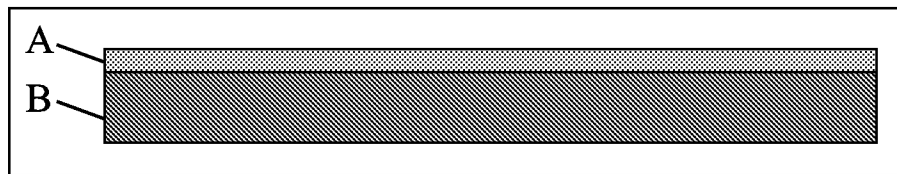


FIG. 2

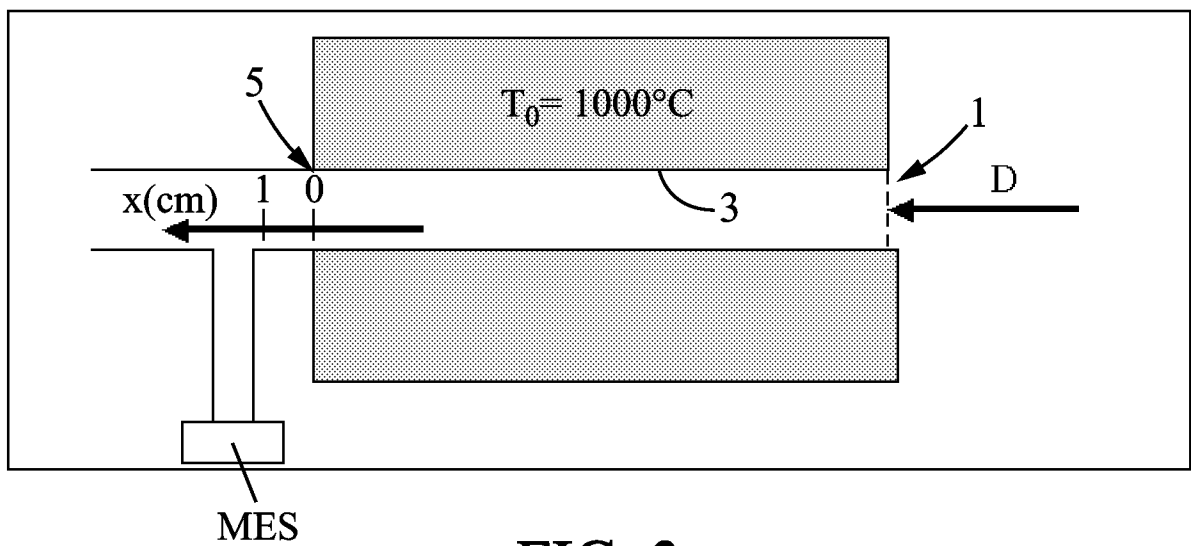
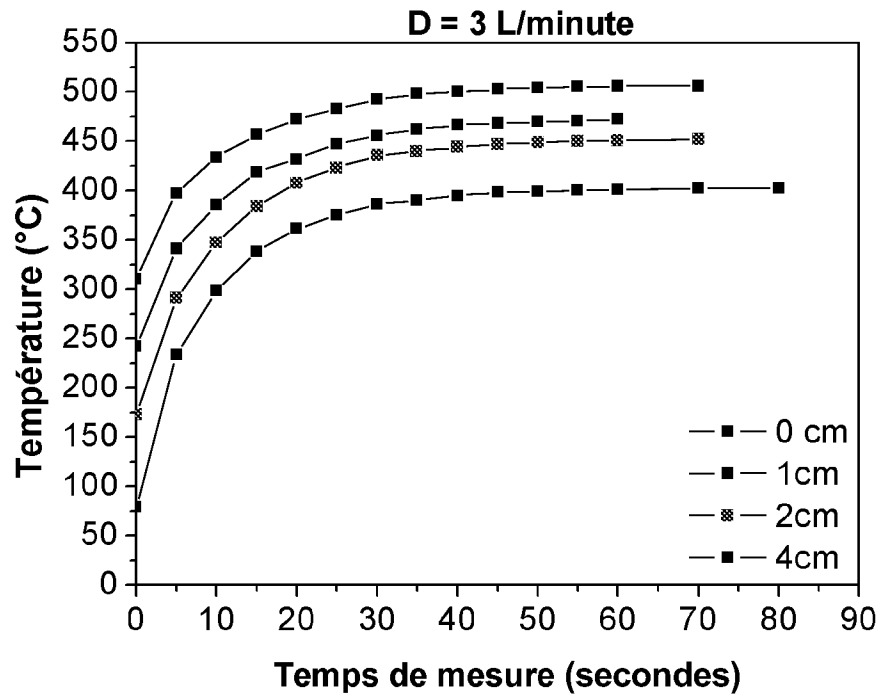
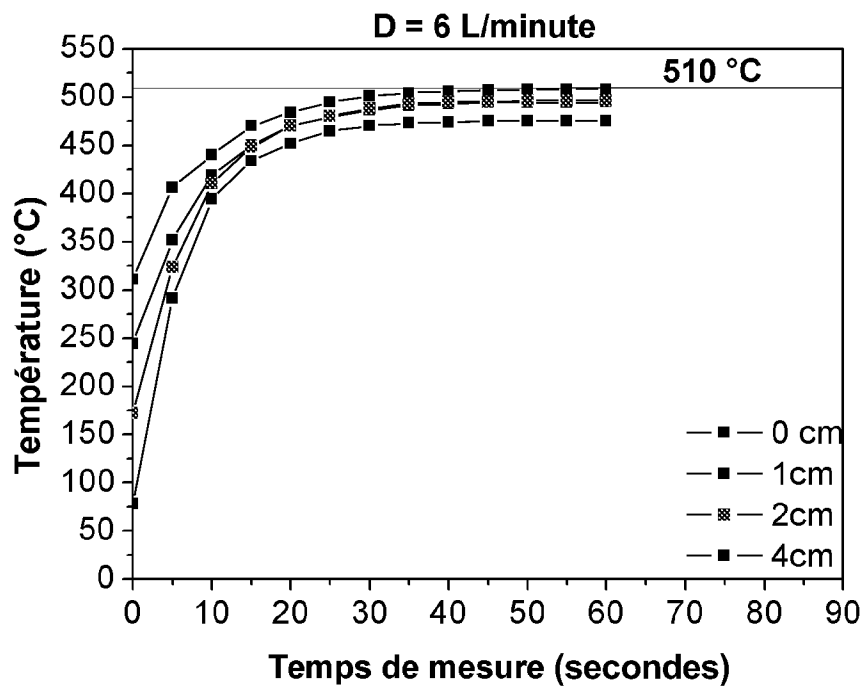


FIG. 3



**FIG. 4a**



**FIG. 4b**

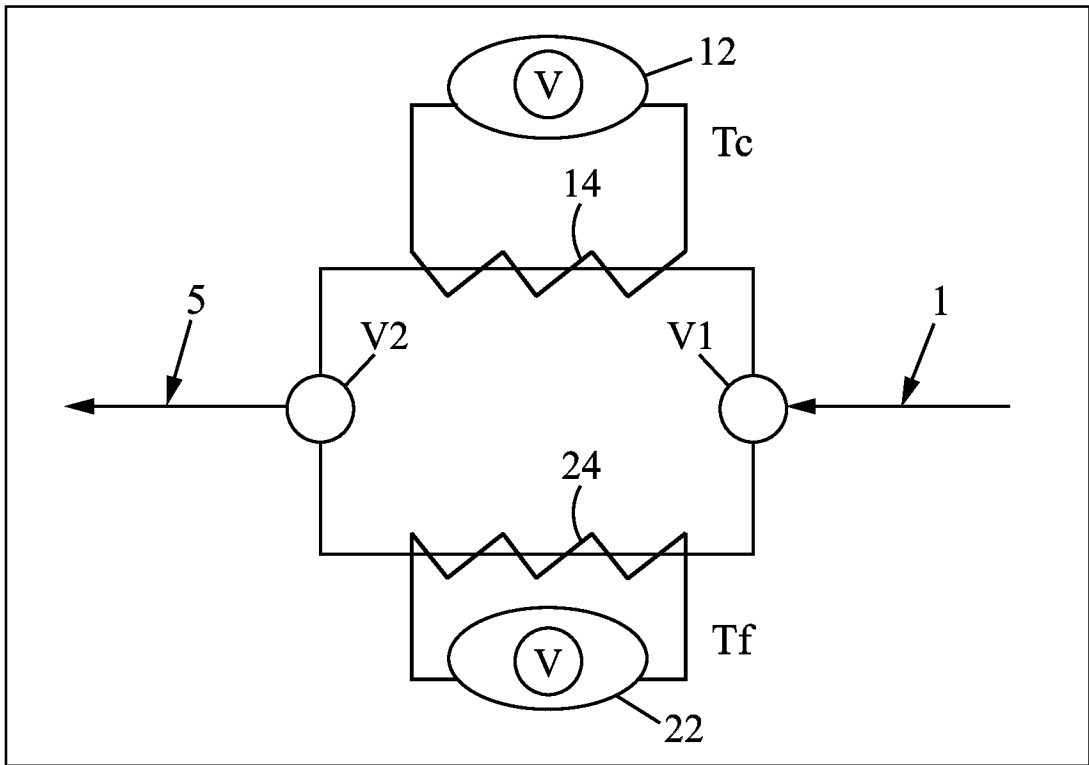


FIG. 5

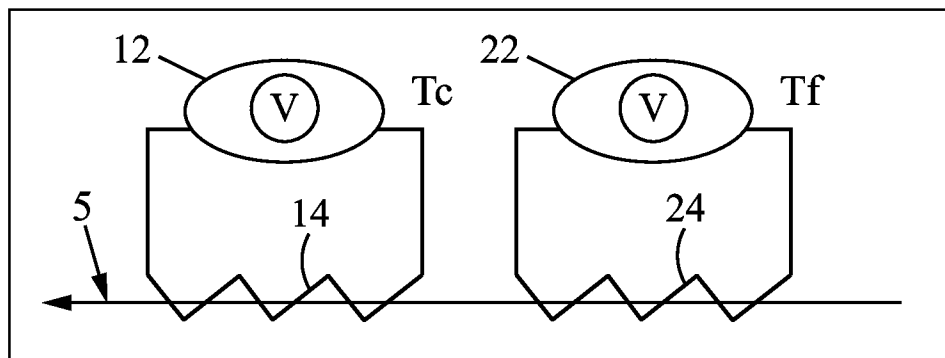


FIG. 6

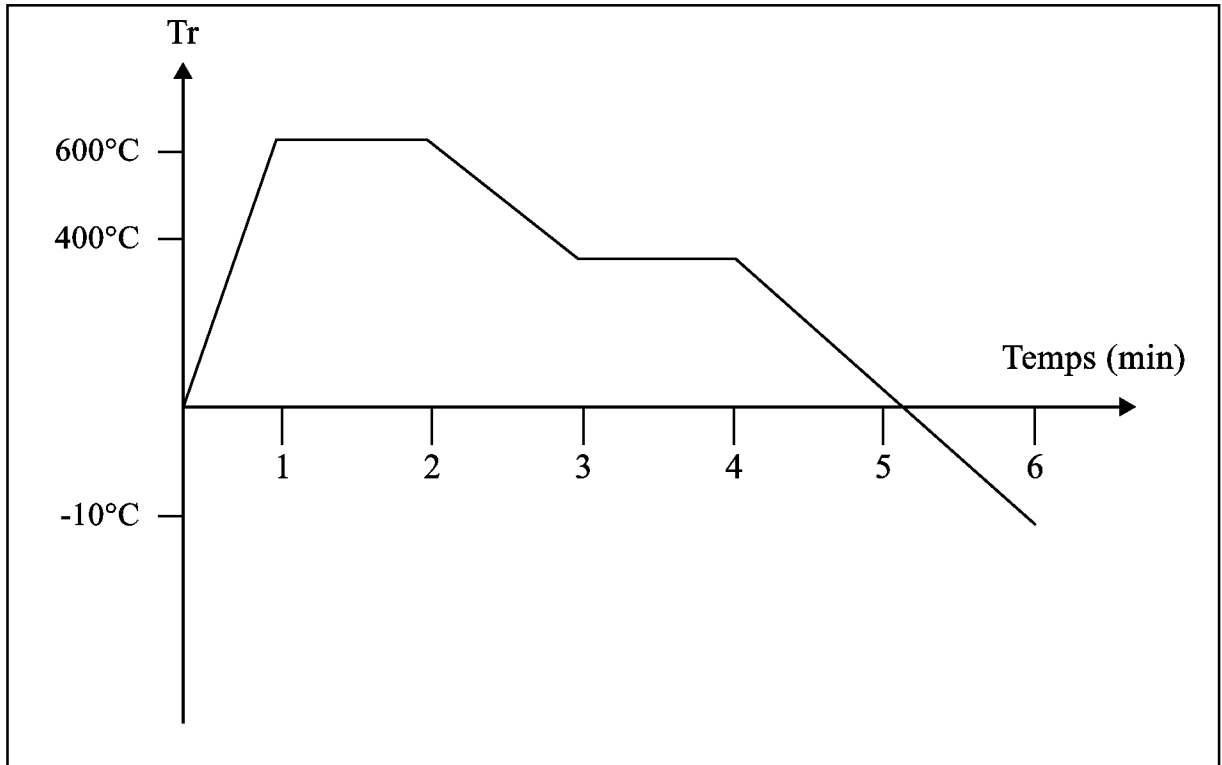


FIG. 7

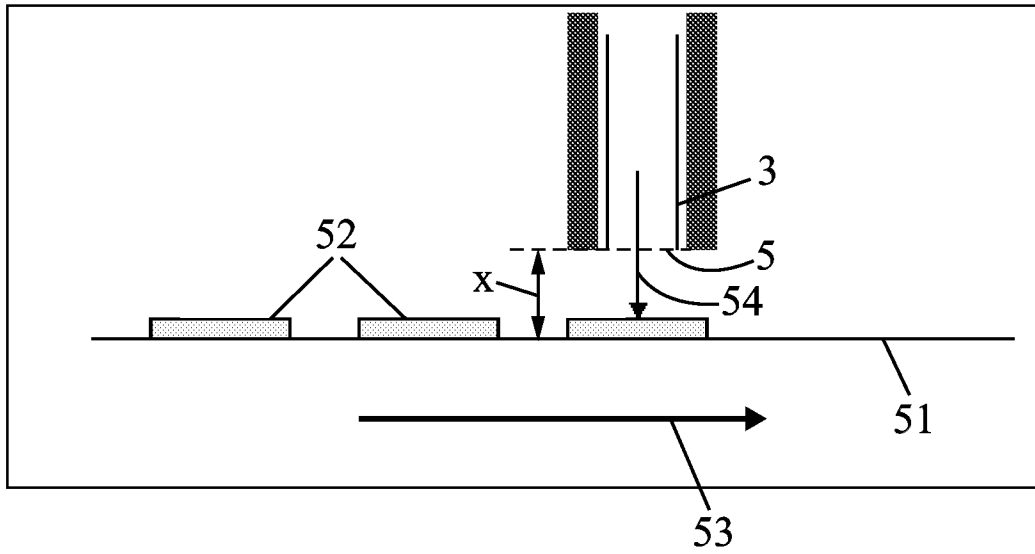


FIG. 8(a)

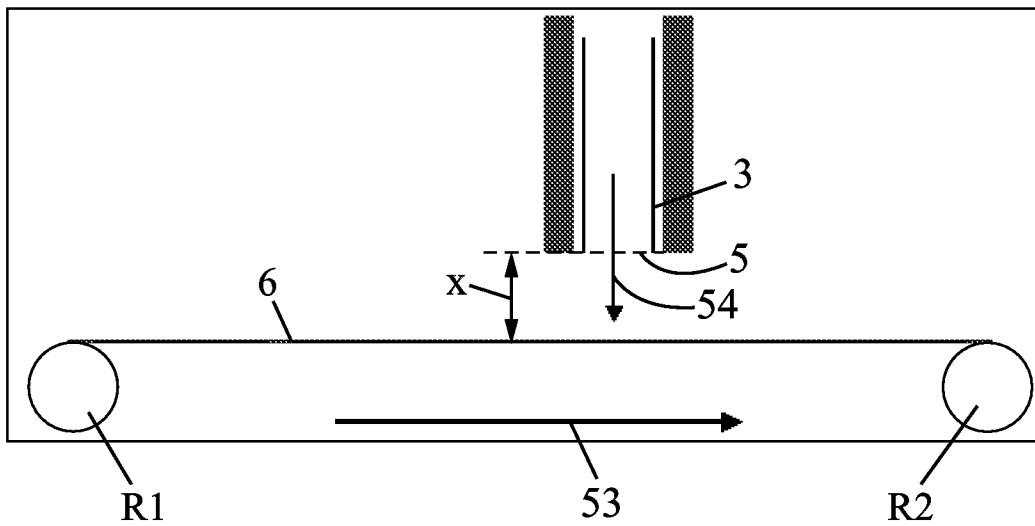


FIG. 8(b)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/050994

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. H01L21/67 H01L31/032 H01L21/428  
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 H01L C21D F26B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X         | US 2008/135415 A1 (HAN YONGBONG [US] ET AL) 12 June 2008 (2008-06-12)<br>abstract<br>paragraph [0003] - paragraph [0005];<br>figures 1,2<br>paragraph [0013]<br>paragraph [0016]<br>paragraph [0019]<br>paragraph [0026] - paragraph [0030]<br>----- | 1-4,<br>10-13         |
| A         | DE 10 2009 011695 A1 (CENTROTHERM PHOTOVOLTAICS AG [DE])<br>16 September 2010 (2010-09-16)<br>paragraph [0014]; figures 1,2<br>-----<br>-/--   | 1-19                  |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 July 2012

Date of mailing of the international search report

07/08/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nesso, Stefano

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/050994

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | US 2007/169810 A1 (VAN DUREN JEROEN K J [US] ET AL) 26 July 2007 (2007-07-26) paragraph [0013] paragraph [0092]; figures 1-4<br>-----  | 1-19                  |
| A         | EP 0 337 008 A2 (UNION CARBIDE CORP [US]) 18 October 1989 (1989-10-18) column 10; figure 1<br>-----  | 1-19                  |
| A         | TOMAR M S ET AL: "Spray pyrolysis in solar cells and gas sensors", PROGRESS IN CRYSTAL GROWTH AND CHARACTERIZATION, PERGAMON, OXFORD, GB, vol. 4, no. 3, 1 January 1981 (1981-01-01), pages 221-248, XP024448979, ISSN: 0146-3535, DOI: 10.1016/0146-3535(81)90004-6 [retrieved on 1981-01-01] page 222; figure 1<br>----- | 1-19                  |
| A         | WO 03/070402 A1 (FLOW HOLDINGS SAGL [CH]; BERGMAN CARL [SE]) 28 August 2003 (2003-08-28) abstract<br>-----   | 1-19                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

|   |
|---|
| International application No<br>PCT/FR2012/050994 |
|---|

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date            |
|--|------------------|-------------------------|-----------------------------|
| US 2008135415                          | A1               | 12-06-2008              | NONE                        |
| -----                                  |                  |                         |                             |
| DE 102009011695                        | A1               | 16-09-2010              | NONE                        |
| -----                                  |                  |                         |                             |
| US 2007169810                          | A1               | 26-07-2007              | NONE                        |
| -----                                  |                  |                         |                             |
| EP 0337008                             | A2               | 18-10-1989              | BR 8804853 A 15-05-1990     |
|  |                  |                         | EP 0337008 A2 18-10-1989    |
|  |                  |                         | JP 2088713 A 28-03-1990     |
|  |                  |                         | MX 170015 B 04-08-1993      |
| -----                                  |                  |                         |                             |
| WO 03070402                            | A1               | 28-08-2003              | AT 378127 T 15-11-2007      |
|  |                  |                         | AU 2003206356 A1 09-09-2003 |
|  |                  |                         | CN 1642681 A 20-07-2005     |
|  |                  |                         | DE 60317467 T2 09-10-2008   |
|  |                  |                         | EP 1476265 A1 17-11-2004    |
|  |                  |                         | RU 2302924 C2 20-07-2007    |
|  |                  |                         | SE 521206 C2 14-10-2003     |
|  |                  |                         | SE 0200487 A 21-08-2003     |
|  |                  |                         | US 2006201221 A1 14-09-2006 |
|  |                  |                         | US 2010186608 A1 29-07-2010 |
|  |                  |                         | WO 03070402 A1 28-08-2003   |
| -----                                  |                  |                         |                             |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/050994

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
 INV. H01L21/67 H01L31/032 H01L21/428  
 ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
 H01L C21D F26B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)  
 EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents   | no. des revendications visées |
|------------|--|-------------------------------|
| X          | US 2008/135415 A1 (HAN YONGBONG [US] ET AL) 12 juin 2008 (2008-06-12)<br>abrégé<br>alinéa [0003] - alinéa [0005]; figures 1,2<br>alinéa [0013]<br>alinéa [0016]<br>alinéa [0019]<br>alinéa [0026] - alinéa [0030]<br>----- | 1-4,<br>10-13                 |
| A          | DE 10 2009 011695 A1 (CENTROTHERM PHOTOVOLTAICS AG [DE])<br>16 septembre 2010 (2010-09-16)<br>alinéa [0014]; figures 1,2<br>-----  | 1-19                          |
| A          | US 2007/169810 A1 (VAN DUREN JEROEN K J [US] ET AL) 26 juillet 2007 (2007-07-26)<br>alinéa [0013]<br>alinéa [0092]; figures 1-4<br>-----   | 1-19                          |
|            | -/--   |                               |

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

2 juillet 2012

07/08/2012

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Nesso, Stefano

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents   | no. des revendications visées |
|------------|--|-------------------------------|
| A          | EP 0 337 008 A2 (UNION CARBIDE CORP [US])<br>18 octobre 1989 (1989-10-18)<br>colonne 10; figure 1<br>-----   | 1-19                          |
| A          | TOMAR M S ET AL: "Spray pyrolysis in<br>solar cells and gas sensors",<br>PROGRESS IN CRYSTAL GROWTH AND<br>CHARACTERIZATION, PERGAMON, OXFORD, GB,<br>vol. 4, no. 3, 1 janvier 1981 (1981-01-01)<br>, pages 221-248, XP024448979,<br>ISSN: 0146-3535, DOI:<br>10.1016/0146-3535(81)90004-6<br>[extrait le 1981-01-01]<br>page 222; figure 1<br>----- | 1-19                          |
| A          | WO 03/070402 A1 (FLOW HOLDINGS SAGL [CH];<br>BERGMAN CARL [SE])<br>28 août 2003 (2003-08-28)<br>abrégé<br>-----  | 1-19                          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/050994

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication      |
|---|------------------------|---|-----------------------------|
| US 2008135415                                   | A1                     | 12-06-2008                              | AUCUN                       |
| -----   |                        |   |                             |
| DE 102009011695                                 | A1                     | 16-09-2010                              | AUCUN                       |
| -----   |                        |   |                             |
| US 2007169810                                   | A1                     | 26-07-2007                              | AUCUN                       |
| -----   |                        |   |                             |
| EP 0337008                                      | A2                     | 18-10-1989                              | BR 8804853 A 15-05-1990     |
|   |                        |   | EP 0337008 A2 18-10-1989    |
|   |                        |   | JP 2088713 A 28-03-1990     |
|   |                        |   | MX 170015 B 04-08-1993      |
| -----   |                        |   |                             |
| WO 03070402                                     | A1                     | 28-08-2003                              | AT 378127 T 15-11-2007      |
|   |                        |   | AU 2003206356 A1 09-09-2003 |
|   |                        |   | CN 1642681 A 20-07-2005     |
|   |                        |   | DE 60317467 T2 09-10-2008   |
|   |                        |   | EP 1476265 A1 17-11-2004    |
|   |                        |   | RU 2302924 C2 20-07-2007    |
|   |                        |   | SE 521206 C2 14-10-2003     |
|   |                        |   | SE 0200487 A 21-08-2003     |
|   |                        |   | US 2006201221 A1 14-09-2006 |
|   |                        |   | US 2010186608 A1 29-07-2010 |
|   |                        |   | WO 03070402 A1 28-08-2003   |
| -----   |                        |   |                             |