

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
15 mars 2018 (15.03.2018)



(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/046855 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01L 31/18 (2006.01) *C30B 29/06* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2017/052375

(22) Date de dépôt international :
07 septembre 2017 (07.09.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1658368 08 septembre 2016 (08.09.2016) FR

(71) Déposant : COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES

[FR/—] ; 25 Rue Leblanc Bâtiment le Ponant D, 75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs : LETTY, Elénore ; 1 Place du 23 Août 1944, 38300 Bourgoin Jallieu (FR). FAVRE, Wilfried ; 1095 Rue du grand champ, 73000 Chambéry (FR). VEIRMAN, Jordi ; Chez Brigitte Veirman, 162 Rue Pierre et Marie Curie, 73290 La Motte-servolex (FR).

(74) Mandataire : LEBKIRI, Alexandre ; 25 rue de Maubeuge, 75009 Paris (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,

(54) Title: METHOD FOR SORTING SILICON WAFERS ACCORDING TO THEIR BULK LIFETIME

(54) Titre : PROCÉDÉ DE TRI DE PLAQUETTES EN SILICIUM EN FONCTION DE LEUR DURÉE DE VIE VOLUMIQUE

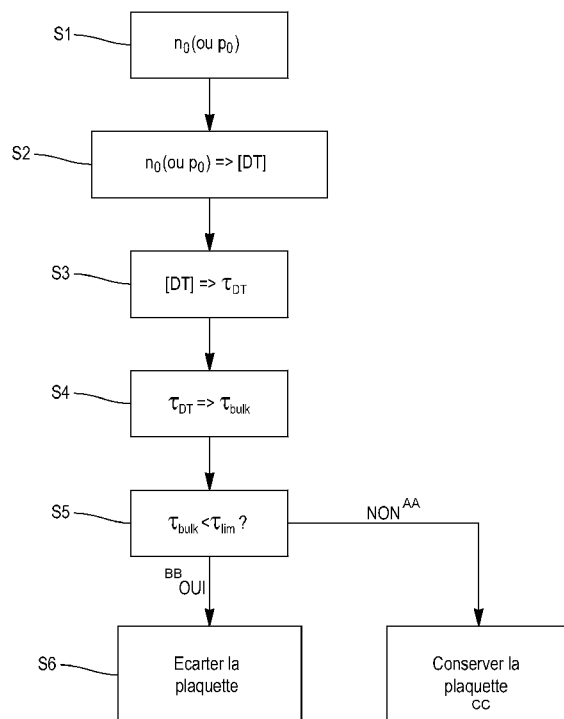


FIG. 1

AA No
BB Yes
S6 Discard wafer
CC Retain wafer

(57) Abstract: The invention relates to a Czochralski-type method for sorting wafers obtained by cutting a single-crystal silicon ingot, the method being implemented when the wafers are in an as-cut state or in a shaped-surface state. The method comprises the following steps: a) measuring the majority free charge carrier concentration in at least one area of each wafer; b) calculating the thermal donor concentration in said area of each wafer, on the basis of the majority free charge carrier concentration; c) calculating the charge carrier lifetime limited by the thermal donors in said area of each wafer, on the basis of the thermal donor concentration; d) determining a bulk lifetime value for the charge carriers in each wafer on the basis of the lifetime limited by the thermal donors; e) comparing the bulk lifetime value or a normalised bulk lifetime value with a threshold value; and f) discarding the wafer when the bulk lifetime value or

KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

the normalised bulk lifetime value is lower than the threshold value.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de tri de plaquettes obtenues par découpage d'un lingot en silicium monocristallin de type Czochralski, ce procédé étant mis en œuvre lorsque les plaquettes sont dans un état brut de découpe ou dans un état de mise en forme de leur surface. Il comprend les étapes suivantes : a) mesurer la concentration en porteurs de charge libres majoritaires dans une zone au moins de chaque plaquette; b) calculer la concentration en donneurs thermiques dans ladite zone de chaque plaquette, à partir de la concentration en porteurs de charge libres majoritaires; c) calculer la durée de vie des porteurs de charge limitée par les donneurs thermiques dans ladite zone de chaque plaquette, à partir de la concentration en donneurs thermiques; d) déterminer une valeur de durée de vie volumique des porteurs de charge dans chaque plaquette, à partir de la durée de vie limitée par les donneurs thermiques; e) comparer la valeur de durée de vie volumique ou une valeur normalisée de la durée de vie volumique à une valeur seuil; et f) écarter la plaquette lorsque la valeur de durée de vie volumique ou la valeur normalisée de la durée de vie volumique est inférieure à la valeur seuil.

PROCÉDÉ DE TRI DE PLAQUETTES EN SILICIUM EN FONCTION DE LEUR DURÉE DE VIE VOLUMIQUE

5 **DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention concerne un procédé de tri de plaquettes en silicium, mis en œuvre après leur découpage dans un lingot et avant qu'elles ne soient utilisées pour la fabrication de dispositifs semi-conducteurs, tels que des cellules photovoltaïques.

10

ÉTAT DE LA TECHNIQUE

Environ 10 % à 20 % des plaquettes en silicium monocristallin obtenues par le procédé de tirage Czochralski sont incompatibles avec la fabrication de cellules photovoltaïques à haut rendement. En effet, ces plaquettes contiennent des défauts qui limitent la durée de vie des porteurs de charge photogénérés et conduisent à des diminutions de rendement pouvant atteindre 4 % (absolus).

Parmi les défauts qui limitent la durée de vie, on peut citer les donneurs thermiques (DT). Les donneurs thermiques sont des agglomérats créés à partir de l'oxygène interstitiel contenu dans le silicium (i.e. les atomes d'oxygène occupent des positions interstitielles dans le réseau cristallin). Ils se forment lors du tirage du lingot, lorsque la température de silicium est comprise entre 350 °C et 500 °C.

Les plaquettes dont la concentration en donneurs thermiques est la plus élevée et dont le rendement risque par conséquent d'être limité sont généralement situées dans la partie haute du lingot, appelée également tête du lingot. Cela s'explique d'une part par le fait que la partie haute du lingot (i.e. la partie du lingot cristallisée en premier) contient une plus grande quantité d'oxygène, et d'autre part, par le fait qu'elle subit un refroidissement plus lent que la partie basse du lingot (cristallisée en dernier). En effet, elle reste en contact thermique avec le bain de silicium fondu pendant toute la durée du tirage. La durée pendant laquelle la température du silicium se situe dans la plage de formation des donneurs thermiques (350 °C-500 °C) est donc plus importante pour

la partie haute du lingot que pour sa partie basse.

Les donneurs thermiques sont détruits lors d'un traitement thermique à une température supérieure ou égale à 600 °C. Les cellules photovoltaïques à homojonction, dont le procédé de fabrication fait appel à de tels traitements thermiques, ne contiennent donc (quasiment) plus de donneurs thermiques et leur rendement n'est pas diminué. Par contre, les procédés de fabrication de cellules photovoltaïques à basse température (<250 °C), tel que le procédé de fabrication de cellules à hétérojonction en silicium (amorphe/cristallin), ne permettent pas de supprimer les donneurs thermiques. Ces donneurs thermiques affecteront les performances des cellules à hétérojonction en réduisant la durée de vie volumique des porteurs.

Il n'existe à l'heure actuelle aucune solution pour déterminer a priori, c'est-à-dire en entrée d'une ligne de production de cellules lorsque les plaquettes sont dans un état brut de découpe (« as-cut state » en anglais), quel sera l'impact des donneurs thermiques présents dans les plaquettes sur les performances futures des cellules photovoltaïques à hétérojonction. Une telle information permettrait d'écarter les plaquettes de mauvaise qualité avant qu'elles n'entament le procédé de fabrication de cellules, réalisant ainsi d'importantes économies.

Le document [« Quality Control of Czochralski Grown Silicon Wafers in Solar Cell Production Using Photoluminescence Imaging », J. Haunschild et al., 26th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, 5-9 September 2011, Hamburg] propose une méthode de tri de plaquettes destinées à la fabrication de cellules photovoltaïques à homojonction, sur la base d'images de photoluminescence des plaquettes. Les images de photoluminescence (utilisées pour effectuer le tri) sont prises après que les plaquettes aient subi une étape de diffusion d'émetteur à haute température. Les plaquettes ne sont donc plus dans l'état brut de découpe. Lorsque l'image de photoluminescence d'une plaquette montre un ou plusieurs cercles noirs (i.e. un signal de photoluminescence faible), cela signifie que le rendement de la cellule photovoltaïque finie sera faible à cause de la présence de précipités d'oxygène. Cette plaquette peut donc être écartée.

Ces précipités d'oxygène sont des défauts liés à l'oxygène, différents des donneurs thermiques, et ne peuvent être différenciés des donneurs thermiques sur une image de photoluminescence qu'après avoir détruit les donneurs thermiques présents initialement dans les plaquettes (d'où la nécessité d'avoir recours à l'étape de diffusion à haute température). En effet, les images de photoluminescence de plaquettes contenant des fortes concentrations en donneurs thermiques montrent systématiquement des cercles noirs, rendant impossible la différenciation entre les plaquettes de haut rendement et les plaquettes de faible rendement (après fabrication des cellules à homojonction).

Cette méthode de tri n'est donc pas applicable à des plaquettes de silicium dans l'état brut de découpe, en raison de la présence des donneurs thermiques. De façon plus générale, le document susmentionné ne s'intéresse aucunement à l'influence des donneurs thermiques sur les performances d'une cellule photovoltaïque à hétérojonction. Il concerne la fabrication de cellules photovoltaïques à homojonction, au cours de laquelle les donneurs thermiques sont détruits (ils sont qualifiés d'inoffensifs dans le document).

En outre, cette méthode de tri des plaquettes ne permet pas d'optimiser au maximum la fabrication de cellules à homojonction, car elle requiert d'accomplir systématiquement la première étape du procédé de fabrication : la diffusion de l'émetteur (par exemple 10 s à 800 °C). Cette étape représente une dépense inutile lorsque les plaquettes sont finalement écartées.

RÉSUMÉ DE L'INVENTION

Il existe donc un besoin de prévoir un procédé de tri de plaquettes en silicium monocristallin de type Czochralski, permettant d'écarter à moindre coût des plaquettes de mauvaise qualité. Une plaquette est dite de mauvaise qualité lorsque les performances du dispositif (ou des dispositifs) semi-conducteur(s) formé(s) sur cette plaquette sont faibles.

Selon l'invention, on tend à satisfaire ce besoin en prévoyant un procédé de tri de plaquettes, mis en œuvre lorsque les plaquettes sont dans un état brut de découpe ou dans un état de mise en forme de leur surface, ce procédé comprenant les étapes suivantes :

- 5 a) mesurer la concentration en porteurs de charge libres majoritaires dans une zone au moins de chaque plaquette ;
- b) calculer la concentration en donneurs thermiques dans ladite zone de chaque plaquette, à partir de la concentration en porteurs de charge libres ;
- c) calculer la durée de vie des porteurs de charge limitée par les donneurs
10 thermiques dans ladite zone de chaque plaquette, à partir de la concentration en donneurs thermiques ;
- d) déterminer une valeur de durée de vie volumique des porteurs de charge dans chaque plaquette, à partir de la durée de vie limitée par les donneurs thermiques ;
- 15 e) comparer la valeur de durée de vie volumique ou une valeur normalisée de la durée de vie volumique à une valeur seuil ; et
- f) écarter la plaquette lorsque la valeur de durée de vie volumique ou la valeur normalisée de la durée de vie volumique est inférieure à la valeur seuil.

20 L'état « brut de découpe » désigne l'état dans lequel le fabricant de lingots fournit les plaquettes de silicium aux fabricants de dispositifs semi-conducteurs. À ce stade, les plaquettes n'ont subi encore aucune étape d'un quelconque procédé de fabrication de dispositifs semi-conducteurs. Plus particulièrement, elles n'ont subi aucune étape susceptible de modifier la réflectivité de la plaquette (ex. étape de texturation), de
25 modifier la durée de vie volumique ou surfacique des porteurs de charge (ex. étape de passivation), de modifier la concentration en porteurs de charge (ex. dopage) ou la concentration en donneurs thermiques (ex. recuit). Éventuellement, les plaquettes peuvent avoir fait l'objet d'un nettoyage, afin d'enlever des résidus de découpe (ex. poussière), mais sans modification de leur surface.

30

Les plaquettes se trouvent dans l'état dit « de mise en forme de leur surface » après que les plaquettes brutes de découpe aient subi une étape de mise en forme de leur surface, telle qu'une étape de texturation ou une étape de polissage mécanique et/ou

chimique.

Le procédé selon l'invention effectue un tri de plaquettes sur la base d'au moins une valeur de la durée de vie limitée par les donneurs thermiques. Par « durée de vie limitée par les donneurs thermiques », on désigne la contribution des donneurs thermiques sur la durée de vie volumique des porteurs de charge dans une plaquette. La durée de vie limitée par les donneurs thermiques est égale à la durée de vie qu'auraient les porteurs de charge si les donneurs thermiques étaient les seuls défauts recombinants (i.e. limitant la durée de vie) présents dans le silicium et en négligeant les mécanismes de recombinaison intrinsèques. Elle donne un aperçu fiable des performances qu'auront le ou les dispositifs semi-conducteurs formés à partir de cette plaquette, par exemple le rendement d'une cellule photovoltaïque à hétérojonction.

Les donneurs thermiques sont en effet parmi les défauts qui peuvent limiter le plus la durée de vie volumique des porteurs de charge. Ainsi, même en ne tenant compte que des donneurs thermiques, on peut effectuer un tri satisfaisant des plaquettes qui sera la source d'importantes économies. Les plaquettes dont la durée de vie volumique est trop faible sont écartées et ne connaîtront pas le processus de fabrication des cellules photovoltaïques.

En dehors des étapes de calcul et de comparaison à la valeur seuil, le procédé de tri selon l'invention ne requiert qu'une mesure de la concentration en porteurs de charge libres majoritaires, appelée également dopage net, pour déterminer la concentration en donneurs thermiques, puis calculer la durée de vie limitée par les donneurs thermiques. Il est donc particulièrement simple et économique à mettre en œuvre.

En particulier, il ne fait appel à aucune étape préliminaire, comme la diffusion de l'émetteur dans le procédé de tri de l'art antérieur. Autrement dit, les plaquettes restent dans l'état brut de découpe (ou de mise en forme) tout au long du procédé. L'absence d'étape préliminaire constitue une économie importante par rapport au procédé de tri de l'art antérieur.

La concentration en porteurs de charge libres majoritaires est mesurée dans une zone

de chaque plaquette où la concentration en donneurs thermiques est (théoriquement) importante, de préférence dans une zone éloignée des bords de la plaquette d'une distance supérieure à 5 mm, et encore plus préférentiellement dans une zone située au centre de la plaquette. En effet, c'est au centre des plaquettes qu'on observe
5 généralement la plus forte concentration en donneurs thermiques, et donc la durée de vie limitée par les donneurs thermiques la plus faible.

Avantageusement, le procédé de tri comporte en outre une étape de calcul de la durée de vie des porteurs de charge limitée par des mécanismes de recombinaison
10 intrinsèques dans ladite zone de chaque plaquette, la valeur de durée de vie volumique étant en outre déterminée à partir de la durée de vie limitée par les mécanismes de recombinaison intrinsèques. La prise en compte des mécanismes de recombinaison intrinsèques (recombinaisons Auger et recombinaisons radiatives) dans le calcul de la
15 durée de vie volumique (en plus des donneurs thermiques) permet de durcir les conditions de tri, car la valeur de durée de vie à comparer au seuil sera encore plus faible.

Dans un mode de mise en œuvre préférentiel du procédé de tri, la concentration en porteurs de charge libres dans ladite au moins une zone est déterminée à partir d'une
20 mesure de photoluminescence de la plaquette. La photoluminescence est une technique de mesure précise et rapide qui, lorsqu'elle est utilisée en imagerie, permet d'obtenir en une seule fois une multitude de valeurs de concentration en porteurs de charge libres. En outre, les équipements de photoluminescence ont une cadence équivalente à celle d'une ligne de production de cellules photovoltaïques. Le procédé
25 de tri, exécuté en entrée de ligne, ne ralentira donc pas la fabrication des cellules. Lorsque la technique de photoluminescence est utilisée, l'épaisseur des plaquettes est avantageusement inférieure à 580 μm .

Le procédé selon l'invention peut également présenter une ou plusieurs des
30 caractéristiques ci-dessous, considérées individuellement ou selon toutes les combinaisons techniquement possibles :

- les étapes a) à d) sont mises en œuvre dans plusieurs zones de chaque plaquette, d'où il résulte une pluralité de valeurs de durée de vie volumique pour

chaque plaquette, et le procédé comprend en outre une étape de détermination, parmi la pluralité de valeurs de durée de vie volumique, d'une valeur minimale de durée de vie, ladite valeur minimale étant comparée à la valeur seuil à l'étape e) ;

- 5 - lorsque les plaquettes contiennent des dopants, le procédé comprend en outre une étape de mesure de la concentration en dopants de chaque plaquette, la concentration en donneurs thermiques dans ladite zone de chaque plaquette étant calculée à l'étape b) à partir de la concentration en porteurs de charge libres majoritaires et de la concentration en dopants ;
- 10 - la concentration en dopants de chaque plaquette est obtenue par une mesure de la concentration en porteurs de charge libres majoritaires dans une zone située au voisinage immédiat d'un bord de la plaquette ;
- la concentration en porteurs de charge libres majoritaires dans la zone située au voisinage immédiat du bord de la plaquette est dérivée d'une mesure de photoluminescence ;
- 15 - la valeur normalisée de la durée de vie volumique est calculée à partir de la valeur de durée de vie volumique obtenue à l'étape d) et d'une valeur de résistivité de la plaquette ; et
- les plaquettes sont dopées de type n.

20

Un autre aspect de l'invention concerne un procédé de tri de plaquettes spécialement adapté aux plaquettes issues de lingots en silicium monocristallin de type Czochralski contenant des dopants de type p, dans lesquelles il existe un risque d'inversion du dopage à cause de la formation des donneurs thermiques.

25

Ce procédé est également mis en œuvre lorsque les plaquettes sont dans un état brut de découpe ou dans un état de mise en forme de leur surface. Il comprend les étapes suivantes :

- 30 - effectuer des mesures d'un paramètre représentatif de la concentration en porteurs de charge libres majoritaires sur chaque plaquette, les mesures étant réparties entre un bord et le centre de la plaquette ;
- déterminer si ledit paramètre diminue de façon continue entre le bord et le

centre de chaque plaquette ; et

lorsque ledit paramètre diminue de façon continue, les étapes suivantes :

- a) mesurer la concentration en porteurs de charge libres majoritaires dans une zone au moins de la plaquette ;
- 5 b) calculer la concentration en donneurs thermiques dans ladite zone de la plaquette, à partir de la concentration en porteurs de charge libres majoritaires ;
- c) calculer la durée de vie des porteurs de charge limitée par les donneurs thermiques dans ladite zone de la plaquette, à partir de la concentration en donneurs thermiques ;
- 10 d) déterminer une valeur de durée de vie volumique des porteurs de charge dans la plaquette, à partir de la durée de vie limitée par les donneurs thermiques ;
- e) comparer la valeur de durée de vie volumique à une première valeur seuil ;
- f) écarter la plaquette lorsque la valeur de durée de vie volumique est inférieure à la première valeur seuil ; et
- 15 lorsque ledit paramètre ne diminue pas de façon continue, les étapes suivantes :
 - déterminer une variation relative dudit paramètre entre le minimum dudit paramètre et une valeur dudit paramètre au centre de la plaquette ;
 - comparer la variation relative dudit paramètre à une deuxième valeur seuil ;
 - écarter la plaquette lorsque la deuxième variation relative dudit paramètre est
 - 20 supérieure à la deuxième valeur seuil ;
 - mettre en œuvre les étapes a) à f) lorsque la variation relative dudit paramètre est inférieure à la deuxième valeur seuil.

BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

25

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront clairement de la description qui en est donnée ci-dessous, à titre indicatif et nullement limitatif, en référence aux figures annexées, parmi lesquelles :

- 30 - la figure 1 représente schématiquement des étapes S1 à S6 d'un premier procédé de tri selon l'invention ;
- la figure 2 est une courbe de calibration d'un équipement de photoluminescence, permettant de mesurer la concentration en porteurs de

charge libres à l'étape S1 de la figure 1 ;

- la figure 3 illustre un mode de mise en œuvre préférentiel de l'étape S1 de la figure 1 ;
- la figure 4 illustre un mode de mise en œuvre préférentiel de l'étape S2 de la figure 1 ;
- la figure 5 illustre un mode de mise en œuvre préférentiel de l'étape S3 de la figure 1 ;
- la figure 6 représente schématiquement des étapes d'un deuxième procédé de tri selon l'invention, spécialement adapté à des plaquettes de silicium contenant des dopants de type p ; et
- les figures 7A et 7B représentent des courbes de l'intensité de photoluminescence pour deux plaquettes de silicium contenant des dopants de type p.

Pour plus de clarté, les éléments identiques ou similaires sont repérés par des signes de référence identiques sur l'ensemble des figures.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE D'AU MOINS UN MODE DE RÉALISATION

Un lingot en silicium monocristallin obtenu par le procédé Czochralski (CZ) contient une importante quantité de donneurs thermiques, car le silicium présente une concentration élevée en oxygène interstitiel et subit un refroidissement lent. Ces donneurs thermiques se retrouvent ensuite dans les plaquettes de silicium issues de la découpe du lingot.

Les donneurs thermiques produisent deux effets sur les propriétés du silicium. Premièrement, ils influent sur la concentration en porteurs de charge libres majoritaires, appelée communément dopage net, car chaque donneur thermique génère deux électrons libres. Deuxièmement, certains donneurs thermiques agissent comme centres de recombinaison des paires électrons-trou, ce qui limite la durée de vie volumique des porteurs de charge.

Les procédés de tri décrits ci-après exploitent ces deux effets pour respectivement

déterminer la concentration en donneurs thermiques à partir de la concentration en porteurs de charge libres majoritaires et déterminer la durée de vie limitée par les donneurs thermiques à partir de la concentration en donneurs thermiques. Ces procédés sont mis en œuvre lorsque les plaquettes sont, de préférence, à l'état brut de découpe.

La figure 1 représente schématiquement des étapes S1 à S6 d'un premier procédé de tri de plaquettes en silicium selon l'invention. Ces plaquettes sont par exemple destinées à la fabrication de cellules photovoltaïques. La forme des plaquettes peut être quelconque, par exemple circulaire, carrée ou pseudo-carrée.

L'étape S1 consiste à mesurer la concentration en porteurs de charge libres majoritaires dans une zone au moins de chaque plaquette de silicium à trier. La concentration en porteurs de charge libres majoritaires, notée ci-après n_0 dans le cas d'un silicium dopé de type n (électrons majoritaires) et p_0 dans le cas d'un silicium dopé de type p (trous majoritaires), s'écrit de la façon suivante :

$$n_0 = N_d + 2 [DT] \quad (1a)$$

$$p_0 = N_a - 2 [DT] \quad (1b)$$

où N_d est la concentration en dopants donneurs (phosphore, arsenic, antimoine...) introduits volontairement dans le silicium, N_a est la concentration en dopants accepteurs (bore, gallium, aluminium...) introduits volontairement dans le silicium, et $[DT]$ est la concentration en donneurs thermiques formés au cours du tirage du lingot.

Différentes techniques peuvent être utilisées pour mesurer la concentration en porteurs de charge libres n_0/p_0 . Cette concentration peut notamment être dérivée d'une mesure de résistivité électrique (par exemple fournie par la méthode des quatre pointes) ou d'une mesure de réflectivité des micro-ondes (par exemple par la technique de conductivité micro-onde résolue en temps, ou « Time Resolved Microwave Conductivity » en anglais). La technique d'imagerie infrarouge appelée « Carrier Density Imaging » en anglais est également une façon (directe) de mesurer la concentration en porteurs de charge libres n_0/p_0 .

La zone dans laquelle la concentration en porteurs de charge libres est mesurée est,

pour la suite de la description, appelée « zone de mesure ».

À l'étape S2 de la figure 1, la concentration en donneurs thermiques [DT] est déterminée dans la zone de mesure de chaque plaquette à trier, à partir de la concentration en porteurs de charge n_0/p_0 correspondante. La concentration en donneurs thermiques [DT] est de préférence calculée en utilisant la relation (1a) ou (1b) ci-dessus.

Lorsque les plaquettes contiennent des dopants accepteurs ou donneurs, par exemple des atomes de bore ou de phosphore, la détermination de la concentration en donneurs thermiques [DT] suppose de connaître la concentration en dopants accepteurs N_A ou donneurs N_D dans chaque plaquette (cf. relations (1a) et (1b)). Lorsque cette concentration en dopants N_A/N_D est inconnue, elle peut être facilement obtenue à partir d'une des valeurs de la concentration en porteurs de charge n_0/p_0 , mesurée au voisinage immédiat d'un bord de la plaquette, et de préférence dans la zone la plus éloignée du centre de la plaquette.

Les auteurs de l'article [« A New Method for the Determination of the Dopant-Related Base Resistivity Despite the Presence of Thermal Donors », J. Broisch et al., IEEE Journal of Photovoltaics, Vol.5, No.1, 2015] ont en effet démontré que la concentration en donneurs thermiques [DT] pouvait être considérée comme négligeable aux quatre angles d'une plaquette carrée et que, par conséquent, la résistivité électrique mesurée aux angles étant uniquement due aux dopants introduits volontairement dans le silicium.

Dans le procédé de tri selon l'invention, la concentration en donneurs thermiques [DT] est supposée nulle en un point de la plaquette dès lors qu'il se situe à moins de 5 mm, et préférentiellement à moins de 1 mm, de l'un quelconque des bords de la plaquette, autrement dit dans toute une bande périphérique de la plaquette et pas seulement dans ses angles. La mesure de la concentration en porteurs de charge libres n_0 (respectivement p_0) en ce point donne alors directement la concentration en dopants donneurs N_D (respectivement accepteurs N_A) ($n_0 = N_D$ ou $p_0 = N_A$).

Lorsque les plaquettes ont une forme carrée, la concentration en dopants donneurs N_d (respectivement accepteurs N_a) est avantageusement obtenue à partir d'une valeur de la concentration n_0 (respectivement p_0) mesurée dans un angle de la plaquette, à moins de 5 mm de chacun des deux côtés adjacents formant cet angle, et de préférence à moins de 1 mm de chacun des deux côtés. Ainsi, l'erreur de mesure due à l'hypothèse ci-dessus est minimale. De la même façon, lorsque les plaquettes ont une forme pseudo-carrée, la concentration en dopants donneurs N_d (respectivement accepteurs N_a) est avantageusement obtenue à partir d'une valeur de la concentration n_0 (respectivement p_0) mesurée à proximité immédiate de l'un des angles tronqués de la plaquette, c'est-à-dire à moins de 5 mm de l'arrête formée par la troncature de l'angle, et de préférence à moins de 1 mm de cette arrête.

Il peut ensuite être fait l'hypothèse que la concentration en dopants accepteurs N_a ou donneurs N_d est constante sur toute la surface de la plaquette, ce qui permet de déterminer à l'étape S2 la concentration en donneurs thermiques [DT] dans n'importe quelle zone de la plaquette (connaissant la concentration en porteurs de charge libres n_0/p_0 dans cette zone).

Puis, en S3 (Fig.1), la durée de vie limitée par les donneurs thermiques τ_{DT} est calculée dans la zone de mesure des plaquettes, à partir de la concentration en donneurs thermiques [DT] déterminée à l'étape S2.

Comme indiqué précédemment, les donneurs thermiques limitent la durée de vie volumique des porteurs de charge en agissant comme centres de recombinaison indirecte des paires électron-trou. Le mécanisme de recombinaison des donneurs thermiques peut donc être décrit à l'aide du modèle de Shockley Read Hall (SRH). Selon ce modèle, la recombinaison d'une paire électron-trou se fait non pas par transition directe d'un électron de la bande de conduction vers la bande de valence, mais par l'intermédiaire d'un centre de recombinaison (ici une configuration de donneur thermique) qui introduit un niveau d'énergie dans la bande interdite du silicium.

D'après le modèle SRH, la durée de vie limitée par des centres de recombinaison SRH

s'écrit de la façon suivante :

$$\tau_{SRH} = \frac{\frac{p_0 + p_1 + \Delta p}{\sigma_n \cdot N_T \cdot v_{th,e}} + \frac{n_0 + n_1 + \Delta p}{\sigma_p \cdot N_T \cdot v_{th,h}}}{p_0 + n_0 + \Delta p} \quad (2)$$

où :

- σ_n et σ_p sont les sections de capture efficace des centres de recombinaison pour les électrons et les trous respectivement ;
- $v_{th,e}$ et $v_{th,h}$ sont les vitesses thermiques des électrons et des trous respectivement ;
- N_T est la densité des centres de recombinaison ;
- n_0 et p_0 sont les concentrations en porteurs de charge à l'équilibre thermodynamique ;
- n_1 et p_1 sont les densités à l'équilibre en électrons et en trous respectivement, lorsque le niveau de Fermi coïncide avec le niveau d'énergie E introduit par les centres de recombinaison (soit $n_1 = N_C \exp\left(\frac{E-E_C}{kT}\right)$ et $p_1 = N_V \exp\left(\frac{E_V-E}{kT}\right)$) ; et
- Δp est le niveau d'injection, c'est-à-dire la concentration en porteurs de charge excédentaires (i.e. hors équilibre thermodynamique).

L'étude de Tomassini et al. ([« Recombination activity associated with thermal donor generation in monocrystalline silicon and effect on the conversion efficiency of heterojunction solar cells », Journal of Applied Physics 119, 084508, 2016] a permis de déterminer que seuls les donneurs thermiques en configuration X agissaient comme centres de recombinaison SRH. Cette étude donne en outre les paramètres du modèle SRH dans le cas des donneurs thermiques (en configuration X), et plus particulièrement :

- la densité des centres de recombinaison (en cm^{-3}) :

$$N_T = 0,1268 \times [DT] + 3,956 \cdot 10^{13}$$

- la position du niveau d'énergie associé aux donneurs thermiques en configuration X (en eV) :

$$E_C - E = 15,46 \times [DT]^{-0.12}$$

- la section efficace de capture des électrons et des trous (en cm^2) :

$$\sigma_n = 3,16 \cdot 10^{-54} \times N_T^{2,41}$$

$$\sigma_p = 4,01.10^{-40} \times N_T^{1,53}$$

Tous ces paramètres dépendent de la concentration en donneurs thermiques [DT]. Ainsi, en les injectant dans le modèle SRH donné ci-dessus, on obtient une relation exprimant la durée de vie limitée par les donneurs thermiques ($\tau_{SRH}=\tau_{DT}$) en fonction de la concentration en donneurs thermiques [DT]. Cette relation est avantageusement utilisée à l'étape S3 pour déterminer la durée de vie limitée par les donneurs thermiques τ_{DT} .

Puis, en S4, on calcule une valeur de durée de vie volumique τ_{bulk} des porteurs de charge dans la zone de mesure de chaque plaquette, à partir de la durée de vie limitée par les donneurs thermiques τ_{DT} .

Il existe divers mécanismes de recombinaison qui limitent la durée de vie volumique des porteurs de charge dans le silicium : les recombinaisons radiatives et les recombinaisons via le mécanisme de Shockley Read Hall (recombinaisons SRH), précédemment mentionné et activé par exemple par les donneurs thermiques. Les mécanismes Auger et radiatif sont intrinsèques au matériau semi-conducteur, c'est-à-dire que leur amplitude ne dépend pas de la présence de défauts recombinants dans le matériau, à l'inverse du mécanisme SRH.

Dans certains cas, par exemple pour des niveaux d'injection faibles ($\Delta p < 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), les mécanismes de recombinaison intrinsèques (Auger et radiatif) peuvent être négligés, car l'influence des donneurs thermiques sur la durée de vie volumique τ_{bulk} est prépondérante. La durée de vie volumique τ_{bulk} est alors égale à la durée de vie limitée par les donneurs thermiques τ_{DT} .

Lorsqu'on estime, au contraire, que la durée de vie volumique des porteurs de charge n'est pas seulement limitée par les donneurs thermiques et que les recombinaisons de type Auger et/ou radiatives ne sont pas négligeables (cas des architectures de cellules solaires à haut rendement), le procédé de tri comporte avantageusement une

étape de calcul de la durée de vie limitée par les mécanismes de recombinaison intrinsèques τ_{int} . La durée de vie limitée par les mécanismes de recombinaison intrinsèques τ_{int} peut être calculée à partir de la concentration en porteurs de charge libres n_0/p_0 , par exemple d'après la relation donnée dans l'article [« Improved quantitative description of Auger recombination in crystalline silicon », Richter et al., Physical Review B 86, 165202, 2012].

Le calcul de la durée de vie volumique τ_{bulk} est alors effectué à partir de la durée de vie limitée par les donneurs thermiques τ_{DT} et de la durée de vie limitée par les mécanismes de recombinaison intrinsèques τ_{int} , d'après la relation suivante :

$$\tau_{bulk} = \frac{1}{\frac{1}{\tau_{DT}} + \frac{1}{\tau_{int}}} \quad (4)$$

La valeur de durée de vie volumique τ_{bulk} ainsi calculée est plus précise et le tri des plaquettes effectué sur la base de cette valeur est plus rigoureux.

La valeur de durée de vie volumique τ_{bulk} calculée à l'étape S4 dans la zone de mesure à partir de la durée de vie limitée par les donneurs thermiques τ_{DT} et, de préférence à partir de la durée de vie limitée par les mécanismes de recombinaison intrinsèques τ_{int} , est la meilleure (i.e. la plus élevée) valeur de durée vie volumique qu'on puisse atteindre dans cette zone, car des défauts de type SRH autres que les donneurs thermiques (impuretés métalliques, précipités d'oxygène...) n'ont pas été pris en compte. La durée de vie volumique réelle dans la zone sera vraisemblablement plus faible, en raison de ces défauts qu'on ne peut quantifier ou dont on ignore l'existence. Malgré tout, le tri effectué aura permis, déjà, d'éliminer une grande partie des plaquettes de mauvaise qualité.

Lorsqu'on possède des informations sur ces autres défauts agissant comme centre de recombinaison SRH, en particulier leur densité (N_T), leur section de capture (σ_n , σ_p), leur niveau d'énergie (E), il est préférable d'inclure leur contribution dans le calcul de

la durée de vie volumique τ_{bulk} . Cela permet d'avoir une estimation encore plus précise de la durée de vie volumique dans la plaquette. La durée de vie volumique est alors donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{\tau_{bulk}} = \frac{1}{\tau_{DT}} + \frac{1}{\tau_{int}} + \frac{1}{\tau_{SRH\ 2}} + \frac{1}{\tau_{SRH\ 3}} + \dots$$

- 5 où $\tau_{SRH\ 2}$ et $\tau_{SRH\ 3}$ sont les durées de vie limitées par un deuxième et un troisième type de défauts recombinants, calculées à l'aide du modèle SRH.

La durée de vie limitée par les donneurs thermiques τ_{DT} , la durée de vie limitée par les mécanismes de recombinaison intrinsèques τ_{int} , ainsi que les éventuelles durées de
 10 vie $\tau_{SRH\ 2}$, $\tau_{SRH\ 3}$ (et donc la durée de vie volumique τ_{bulk}) sont avantageusement calculées à un niveau d'injection donné, choisi par l'utilisateur en fonction de l'utilisation des plaquettes. Pour la fabrication de cellules photovoltaïques, on pourra choisir un niveau d'injection compris entre 10^{14} cm^{-3} et 10^{16} cm^{-3} , et de préférence égal à 10^{15} cm^{-3} .

15

L'étape S5 de la figure 1 consiste à comparer la valeur de durée de vie volumique τ_{bulk} obtenue à l'étape S4 à une valeur seuil de durée de vie, notée ci-après τ_{lim} . Lorsque la valeur de durée de vie volumique τ_{bulk} d'une plaquette est supérieure au seuil τ_{lim} (sortie « NON » en S5), cela signifie que la qualité de la plaquette est satisfaisante. La
 20 plaquette peut donc être conservée. À l'inverse, lorsque la valeur de durée de vie volumique τ_{bulk} est inférieure au seuil τ_{lim} (sortie « OUI » en S5), la plaquette est considérée comme étant de mauvaise qualité. Elle est alors écartée lors d'une étape finale S6 du procédé de tri.

25 La zone de la plaquette, dans laquelle est mesurée (à l'étape S1) la concentration en porteurs de charge libres (« zone de mesure ») et dont on calcule la durée de vie volumique (au moyen des étapes S2 à S4), est avantageusement éloignée des bords de la plaquette d'une distance supérieure à 5 mm. En effet, la concentration en donneurs thermiques à la périphérie de la plaquette (sur une bande de 5 mm de
 30 largeur) n'est pas suffisamment élevée pour aboutir à un tri satisfaisant des plaquettes

de silicium (pour mémoire, elle est même considérée comme nulle aux fins de la détermination de la concentration en dopants N_a/N_d).

Les étapes S1 à S4 du procédé de tri sont de préférence mises en œuvre dans la zone centrale de la plaquette. Ceci permet de trier efficacement les plaquettes de silicium tout en minimisant le nombre de mesures. En effet, d'après l'article susmentionné de J. Broisch et al., la concentration en donneurs thermiques [DT] d'une plaquette en silicium Cz est maximale dans une zone située au centre de la plaquette et diminue progressivement en s'éloignant du centre de la plaquette (pour atteindre une concentration quasiment nulle au niveau des bords). C'est par conséquent au centre de la plaquette qu'on s'attend à rencontrer la valeur de durée de vie volumique la plus faible. Un procédé de tri de plaquettes limité à une seule zone éloignée du centre de la plaquette sera moins précis et par conséquent moins efficace.

Dans un souci de précision, au cas où la plus faible valeur de durée de vie volumique ne se situerait pas au centre de la plaquette, les étapes S1 à S4 du procédé de tri peuvent être mises en œuvre dans plusieurs zones d'une même plaquette, de préférence en incluant la zone centrale. Cela permet d'obtenir plusieurs valeurs de durée de vie volumique τ_{bulk} pour une même plaquette. Dans ce cas, le procédé de tri comporte avantageusement une étape consistant à déterminer, parmi ces différentes valeurs de durée de vie volumique τ_{bulk} , celle qui est la plus faible, autrement dit la plus contraignante pour effectuer le tri. La comparaison de l'étape S5 est alors effectuée entre la valeur seuil τ_{lim} et cette valeur minimale de durée de vie volumique τ_{bulk} .

D'une manière générale, la reproduction des étapes S1 à S4 en différentes zones de mesure de la plaquette améliore la qualité du tri de plaquettes. En multipliant les mesures, la valeur de durée de vie volumique extraite et comparée à la valeur seuil τ_{lim} lors de l'étape S5 a plus de chance d'être représentative de la (véritable) valeur minimale de durée de vie volumique τ_{bulk} de la plaquette. L'écartement des plaquettes de mauvaise qualité sera donc plus juste. En contrepartie, le procédé de tri peut être plus long à exécuter car le nombre de mesures et de calculs est plus important. Le nombre et la localisation de ces zones de mesure peuvent différer d'une plaquette à

l'autre.

La valeur seuil τ_{lim} est de préférence fixée en fonction des performances des cellules photovoltaïques attendues par les fabricants, compte tenu du procédé utilisé pour fabriquer ces cellules. Elle peut être déterminée de manière empirique par chaque fabricant de cellules photovoltaïques, en comparant la durée de vie des plaquettes et le rendement des cellules finies pour un échantillon de plaquettes. Elle peut également être obtenue par le biais de simulations des performances cellule, ces simulations prenant en compte l'architecture des cellules.

Par exemple, pour un procédé optimisé de fabrication de cellules à hétérojonction en silicium (amorphe/cristallin) (HET) dont le rendement théorique maximal est de 24,5 %, une valeur seuil τ_{lim} égale à 3 ms (pour un niveau d'injection Δp de $1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$) permettrait d'obtenir un rendement d'au moins 23,5% avec toutes les plaquettes issues du tri. Pour un procédé de fabrication pouvant encore être amélioré, permettant d'obtenir au maximum un rendement théorique d'environ 21,6%, une valeur seuil τ_{lim} autour de 1 ms permettrait d'atteindre un rendement d'au moins 20,6% avec toutes les plaquettes triées.

La valeur seuil τ_{lim} peut également être fixée en tenant compte de la concentration en dopants accepteurs ou donneurs des plaquettes. En effet, en fixant une valeur seuil τ_{lim} trop contraignante, c'est-à-dire très élevée, on risque d'écarter des plaquettes dont la faible durée de vie volumique serait due à une variation brusque du dopage dans la zone de mesure, et non à une concentration élevée en donneurs thermiques. On estime que la concentration en dopants peut varier entre le bord et le centre de la plaquette d'au maximum 30 %. La concentration en donneurs thermiques [DT], à partir de laquelle il est possible d'écarter une plaquette, devrait donc être supérieure à 15% de N_a ou N_d . Autrement dit, il est possible de fixer la valeur seuil τ_{lim} à la valeur de durée de vie volumique calculée pour une concentration [DT] égale à 15% de N_a ou N_d .

À titre d'exemple, pour des plaquettes dopées au phosphore avec une concentration

en dopants [P] égale à $2,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ($2 \Omega \cdot \text{cm}$) et une concentration en donneurs thermiques [DT] inférieure à $3,75 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, il est difficile de différencier l'influence des donneurs thermiques sur le dopage net de la variation naturelle de la concentration en dopants [P]. Pour permettre de réaliser un tri qui prenne bien en compte les donneurs thermiques, la valeur seuil τ_{lim} devrait donc être inférieure à 8,2 ms (valeur obtenue avec les relations (2) à (4) ci-dessus en prenant $[\text{DT}] = 3,75 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ et un niveau d'injection de 10^{15} cm^{-3}).

Un tri peut également être effectué sur la base d'une valeur normalisée de la durée de vie volumique. On comparera alors à l'étape S5 cette valeur normalisée de la durée de vie volumique à un autre seuil (de mêmes unités), plutôt que comparer deux valeurs de durées de vie (en s). De préférence, la valeur de la durée de vie volumique est normalisée par rapport à la résistivité électrique. La valeur normalisée de la durée de vie volumique est obtenue en divisant la valeur de durée de vie volumique τ_{bulk} calculée à l'étape S4 par la résistivité ρ (τ_{bulk}/ρ). En effet, la résistivité influence grandement la durée de vie et il est plus facile d'atteindre des fortes durées de vie lorsque la résistivité est grande.

Les étapes de calcul S2-S4 et de comparaison à la valeur seuil S5 peuvent être mises en œuvre par une unité de calcul, telle qu'un microprocesseur.

Dans un mode de mise en œuvre préférentiel du procédé de tri, la concentration en porteurs de charge libres n_0/p_0 est mesurée à l'étape S1 par photoluminescence (PL). La photoluminescence est une technique répandue pour caractériser un matériau semi-conducteur. Elle repose sur l'excitation du matériau semi-conducteur par une source lumineuse afin de générer des porteurs de charge libres et sur la détection optique des recombinaisons radiatives de ces porteurs. L'intensité I_{PL} du signal de photoluminescence obtenu dans la zone de mesure de la plaquette s'exprime (à faible niveau d'injection) par la relation suivante :

$$I_{\text{PL}} \propto n_0 G \tau_{\text{eff}} \quad \text{dans le silicium type n ;}$$

$$I_{\text{PL}} \propto p_0 G \tau_{\text{eff}} \quad \text{dans le silicium type p ;}$$

où τ_{eff} est la durée de vie effective des porteurs de charge photogénérés et G le taux de génération de porteurs de charge.

Dans une plaquette brute de découpe dont l'épaisseur est faible, typiquement inférieure à 580 μm , la durée de vie effective des porteurs de charge τ_{eff} est essentiellement limitée par les recombinaisons en surface. En effet, la passivation des défauts présents en surface de la plaquette n'ayant pas encore eu lieu, la grande majorité des porteurs de charge photogénérés se recombinent en surface. La durée de vie effective des porteurs de charge τ_{eff} est donc sensiblement égale à la durée de vie des porteurs de charge limitée par les recombinaisons en surface τ_{surf} . Par ailleurs, comme les plaquettes brutes de découpe ont une épaisseur sensiblement uniforme, le taux de génération G et la durée de vie surfacique des porteurs de charge τ_{surf} peuvent être supposés constants. L'intensité I_{PL} du signal de photoluminescence est donc proportionnelle à la concentration en porteurs de charge libres n_0/p_0 :

$$I_{PL} \propto n_0 \quad \text{dans le silicium type n ; et}$$

$$I_{PL} \propto p_0 \quad \text{dans le silicium type p.}$$

Ainsi, en extrayant la valeur du signal de photoluminescence dans une zone de la plaquette, il est possible d'en déduire la concentration en porteurs de charge libres n_0/p_0 dans cette même zone.

Le facteur de proportionnalité entre l'intensité I_{PL} et la concentration n_0/p_0 dépend, entre autres, de l'équipement utilisé pour la mesure de photoluminescence. Une étape préalable de calibration peut donc être mise en œuvre afin de déterminer ce facteur de proportionnalité. L'étape de calibration peut consister en une série de mesures de photoluminescence à l'aide de l'équipement à calibrer, sur des plaquettes « échantillon » en silicium dont on connaît la concentration en porteurs de charge libres. Les plaquettes échantillon ont de préférence les mêmes caractéristiques morphologiques (épaisseur, état de surface) que les plaquettes à trier, en particulier une épaisseur inférieure à 580 μm . La concentration en porteurs de charge libres des

plaquettes échantillon peut être mesurée par une technique autre que la photoluminescence, par exemple par une mesure de la résistivité électrique.

Les conditions d'acquisition du signal de photoluminescence, lors de l'étape de calibration puis lors de l'étape S1 de mesure de la concentration en porteurs de charge libres n_0/p_0 , peuvent être les suivantes :

- la source d'excitation (typiquement un laser) illumine les plaquettes en silicium à une longueur d'onde inférieure à 1100 nm, et de préférence inférieure à 915 nm, afin de générer des paires électron-trou dans la bande interdite du silicium ;
- la durée d'illumination est inférieure ou égale à 30 s, et de préférence inférieure à 1 s, afin d'être compatible avec la cadence d'une ligne de production de cellules photovoltaïques ;
- la puissance de la source d'excitation est comprise entre 0,01 W/cm² et 1 W/cm² ;
- la détection de la photoluminescence est effectuée (en imagerie) à l'aide d'un photodétecteur dont la résolution spatiale est inférieure à 5 mm (dimensions des pixels : 5 mm x 5 mm), et de préférence inférieure à 1 mm (1 mm x 1 mm).

La figure 2 est une représentation graphique des mesures faites lors de la calibration d'un équipement de photoluminescence, par exemple le modèle « LIS-R2 » commercialisé par la société « BT-Imaging ». Ce graphique représente l'intensité I_{PL} du signal de photoluminescence mesurée en différentes zones des plaquettes échantillon (toutes de type n), en fonction de la concentration en porteurs de charge libres majoritaires (n_0) dans ces mêmes zones. Les zones de mesure sont ici au nombre de deux, l'une au centre de la plaquette, l'autre près d'un bord de la plaquette.

Le facteur de proportionnalité entre l'intensité I_{PL} et la concentration en porteurs de charge libres majoritaires n_0/p_0 est déterminé par régression linéaire des points de mesure. Il est dans cet exemple de calibration égal à $5,34 \cdot 10^{-12}$ coups.cm³.

Les équipements de photoluminescence actuels permettent d'acquérir rapidement une image complète de chaque plaquette. Ainsi, grâce à cette technique, il est possible de

d'obtenir la concentration en porteurs de charge libres n_0/p_0 dans un grand nombre de zones de mesure simultanément.

Grâce au facteur de proportionnalité, une image de photoluminescence (PL) peut être convertie à l'étape S2 du procédé de tri en une cartographie de la concentration en porteurs de charge libres majoritaires n_0/p_0 . Ce mode de mise en œuvre préférentiel de l'étape S2 est représenté schématiquement par la figure 3.

On peut ensuite extraire de la cartographie en n_0/p_0 la valeur de la concentration en dopants accepteurs N_a ou donneurs N_d au sein de la plaquette, par exemple grâce aux valeurs de n_0/p_0 mesurées aux angles de la plaquette. La photoluminescence permet, contrairement à d'autres techniques (notamment la mesure de résistivité électrique) d'accéder à la concentration n_0/p_0 au plus près des bords de la plaquette. Puis, la cartographie de la concentration en porteurs de charge n_0/p_0 est convertie en une cartographie de la concentration en donneurs thermiques [DT] à l'étape S3 du procédé de tri. Ces deux opérations sont représentées schématiquement par la figure 4.

Enfin, comme cela est représenté sur la figure 5, la cartographie de la concentration en donneurs thermiques [DT] peut être convertie en une cartographie de la durée de vie limitée par les donneurs thermiques τ_{DT} lors de l'étape S3.

Le premier procédé de tri décrit ci-dessus en référence aux figures 1 à 5 est applicable aussi bien aux plaquettes de silicium dopées de type n (électrons majoritaires) qu'aux plaquettes de silicium dopées de type p (trous majoritaires). Le nombre et la nature des éléments chimiques servant de dopants dans les plaquettes (bore, phosphore, arsenic, antimoine...) n'a aucune influence sur le tri. Le procédé pourrait même être appliqué à des plaquettes dopées uniquement avec des donneurs thermiques (donc nécessairement de type n), c'est-à-dire des plaquettes issues d'un lingot dans lequel aucun dopant n'a été introduit volontairement.

Dans de rares cas, la quantité de donneurs thermiques dans une plaquette dopée de type p peut être, localement, tellement importante qu'il existe un changement du type de conductivité au sein même de la plaquette. Typiquement, les bords de la plaquette

sont dopés de type p, tandis que le centre de la plaquette, riche en donneurs thermiques, deviendrait dopé de type n. Cette situation dite d'inversion du dopage peut notamment se produire lorsque la plaquette est extraite de la partie haute du lingot. Une plaquette qui présente une inversion du type de dopage (i.e. du type p au type n) ne sera pas nécessairement écartée par le procédé de tri de la figure 1. Elle aboutira pourtant à une cellule photovoltaïque très peu performante, voire à une cellule photovoltaïque inopérante.

La figure 6 représente des étapes S11 à S14 d'un deuxième procédé de tri, dérivé du premier procédé décrit en relation avec la figure 1, pour identifier et écarter ce type de plaquettes.

Ce deuxième procédé de tri débute par une étape S11 pendant laquelle on effectue des mesures d'un paramètre représentatif de la concentration en porteurs de charge libres majoritaires n_0/p_0 dans chaque plaquette à trier. Les points de mesure sont répartis entre un bord et le centre de la plaquette et, de préférence, alignés le long d'une demi-diagonale ou d'un rayon de la plaquette.

Le paramètre représentatif de la concentration en porteurs de charge libres majoritaires peut être le signal d'un équipement de caractérisation, qui varie en fonction de la concentration en porteurs de charge libres majoritaires, par exemple la résistivité électrique ou la réflectivité aux micro-ondes. Par définition, l'expression « paramètre représentatif de la concentration en porteurs de charge libres majoritaires » peut faire référence à la concentration en porteurs de charge libres majoritaires en elle-même.

Dans le mode de mise en œuvre préférentiel de l'étape S11 représenté sur la figure 6, le paramètre représentatif de la concentration en porteurs de charge libres majoritaires n_0/p_0 est l'intensité de photoluminescence I_{PL} . L'étape S11 consiste alors à acquérir une image de photoluminescence de chaque plaquette, puis à extraire de cette image des valeurs d'intensité de photoluminescence réparties entre le bord et le centre de la plaquette. À partir de ces valeurs, il est ensuite possible de tracer une courbe représentant la variation du signal I_{PL} depuis le bord jusqu'au centre de la

plaquette.

On vérifie ensuite, au cours d'une étape S12, si l'intensité de photoluminescence I_{PL} diminue de façon continue entre le bord et le centre de la plaquette, c'est-à-dire si la
5 courbe de l'intensité I_{PL} décroît de façon monotone.

Si l'intensité de photoluminescence I_{PL} diminue de façon continue entre le bord et le centre de la plaquette (sortie « OUI » en S13), cela signifie qu'il n'y a pas d'inversion du type de dopage dans la plaquette. Cette diminution du signal I_{PL} est représentative
10 d'une diminution (continue) de la concentration en trous, vraisemblablement causée par une augmentation (également continue) de la concentration en donneurs thermiques. Les étapes S1 à S6 décrites précédemment en relation avec la figure 1 sont alors mises en œuvre (en réutilisant avantageusement les valeurs du signal I_{PL} à l'étape S1) pour vérifier si la qualité de la plaquette, en termes de durée de vie
15 volumique, est satisfaisante.

Si par contre l'intensité de photoluminescence I_{PL} ne diminue pas de façon continue (sortie « NON » en S12), c'est-à-dire si elle connaît une augmentation entre le bord et le centre de la plaquette comme cela est représenté sur les figures 7A et 7B, des
20 étapes supplémentaires sont mises en œuvre pour déterminer si l'augmentation de l'intensité I_{PL} est simplement due à une augmentation, locale et de faible amplitude, de la concentration en dopants accepteurs N_a (et/ou une diminution locale de la concentration en donneurs thermiques) ou à une inversion du type de dopage causée par une forte concentration en donneurs thermiques.

Ainsi, lors d'une étape S13, on détermine la variation radiale relative de l'intensité de photoluminescence entre le minimum de l'intensité I_{PL} (dans l'exemple des figures 7A-7B, il s'agit du point « A ») et l'intensité I_{PL} mesurée au centre de la plaquette (point « B »).

La variation radiale relative ΔI_{PL} de l'intensité de photoluminescence entre le point A (minimum de l'intensité) et le point B (point central) s'écrit de la façon suivante :

$$\Delta I_{PL} = \frac{I_{PL,B} - I_{PL,A}}{I_{PL,B}}$$

où $I_{PL,A}$ et $I_{PL,B}$ sont les valeurs de l'intensité de photoluminescence I_{PL} aux points A et B respectivement.

- 5 La variation radiale relative ΔI_{PL} de l'intensité de photoluminescence est ensuite comparée à une valeur seuil, par exemple 30 %. La valeur seuil est choisie de manière à exclure des variations de l'intensité de photoluminescence qui seraient causées par des variations naturelles du dopage. Dans le silicium CZ de type p, les variations relatives de la concentration en dopants accepteurs ne dépassent généralement pas
- 10 30 %.

Si la variation radiale relative ΔI_{PL} de l'intensité de photoluminescence est inférieure au seuil de 30 % (sortie « NON » en S13), la plaquette présente une augmentation locale de la concentration en dopants accepteurs N_A , voire une diminution locale de la

15 concentration en donneurs thermiques [DT], mais pas une inversion du type de dopage. La plaquette n'est alors pas nécessairement de mauvaise qualité. Les étapes S1 à S6 du procédé de la figure 1 sont mises en œuvre pour vérifier sa compatibilité, en termes de durée de vie volumique, avec le procédé de fabrication des cellules. Si par contre la variation radiale relative ΔI_{PL} est supérieure à 30 % (sortie

20 « OUI » en S13), cela signifie que la plaquette présente une inversion du dopage. Cette plaquette est alors écartée lors d'une étape S14.

Les deux procédés de tri qui viennent d'être décrits en relation avec les figures 1 et 6 s'avèrent particulièrement avantageux dans le cadre de la fabrication de cellules

25 photovoltaïques à hétérojonction, pour écarter les plaquettes qui mèneront à des rendements trop faibles, et plus particulièrement les plaquettes provenant du haut du lingot.

Bien que les cellules photovoltaïques à homojonction soient insensibles aux donneurs

30 thermiques, les procédés de tri peuvent également être utilisés en entrée d'une ligne de production de cellules à homojonction. En effet, une concentration élevée en

donneurs thermiques dans les plaquettes de silicium à l'état brut de découpe révèle souvent la présence d'autres défauts, comme des précipités d'oxygène, qui limiteront la durée de vie volumique des porteurs de charge dans les cellules finies. Ainsi, en écartant une plaquette de durée de vie limitée par les donneurs thermiques trop faible, conformément aux procédés de tri selon l'invention, on écarte très certainement une plaquette dont la durée de vie volumique sera limitée par ces autres défauts. Enfin, contrairement au procédé de tri de l'art antérieur, les procédés de tri selon l'invention ne requièrent pas d'accomplir la première étape du procédé de fabrication des cellules à homojonction (diffusion de l'émetteur). Ils sont donc plus simples et plus économiques à mettre en œuvre.

Lorsque les plaquettes à trier sont destinées à la fabrication de cellules photovoltaïques à homojonction, la durée de vie volumique calculée à l'étape S4 ne correspond pas à la véritable durée de vie des cellules photovoltaïques à homojonction, puisque les donneurs thermiques auront disparu entre-temps. Cela ne remet toutefois pas en cause l'intérêt et l'efficacité du tri des plaquettes.

De nombreuses variantes et modifications des procédés de tri selon l'invention apparaîtront à l'homme du métier. En particulier, il est possible de considérer à l'étape S2 une distribution inhomogène des dopants, plutôt que de prendre une concentration en dopants N_a ou N_d constante sur la plaquette. Par exemple, une variation linéaire de la concentration en dopants N_a ou N_d entre le bord et le centre de la plaquette peut être introduite. Cela aura pour effet d'améliorer la précision de calcul de la concentration en donneurs thermiques [DT].

Par ailleurs, la technique de photoluminescence peut être utilisée sans toutefois acquérir une image complète de chaque plaquette. En effet, dans un mode de mise en œuvre du procédé de tri, un seul point de mesure peut suffire (préférentiellement au centre). Les mesures s'effectueront alors point par point, avec un spot laser millimétrique.

Les procédés de tri peuvent également être appliqués à des plaquettes qui, après avoir été livrées dans l'état brut de découpe, ont été soumises à une étape de mise en forme

de la surface, telle qu'une étape de texturation ou une étape de polissage mécanique et/ou chimique.

5 Quel que soit leur état (brut de découpe ou avec une surface mise en forme), les plaquettes à trier sont exemptes de couche de passivation et n'ont subi aucun traitement à une température supérieure ou égale à 350°C, et de préférence aucune étape de passivation.

REVENDICATIONS

1. Procédé de tri de plaquettes obtenues par découpage d'un lingot en silicium monocristallin de type Czochralski, le procédé étant mis en œuvre lorsque les
5 plaquettes sont dans un état brut de découpe ou dans un état de mise en forme de leur surface et comprenant les étapes suivantes :
 - a) mesurer (S1) la concentration en porteurs de charge libres majoritaires (n_0 , p_0) dans une zone au moins de chaque plaquette ;
 - b) calculer (S2) la concentration en donneurs thermiques ([DT]) dans ladite zone
10 de chaque plaquette, à partir de la concentration en porteurs de charge libres majoritaires (n_0 , p_0) ;
 - c) calculer (S3) la durée de vie des porteurs de charge limitée par les donneurs thermiques (τ_{DT}) dans ladite zone de chaque plaquette, à partir de la concentration en donneurs thermiques ([DT]) ;
 - 15 d) déterminer (S4) une valeur de durée de vie volumique (τ_{bulk}) des porteurs de charge dans chaque plaquette, à partir de la durée de vie limitée par les donneurs thermiques (τ_{DT}) ;
 - e) comparer (S5) la valeur de durée de vie volumique (τ_{bulk}) ou une valeur normalisée de la durée de vie volumique à une valeur seuil (τ_{lim}) ; et
 - 20 f) écarter (S6) la plaquette lorsque la valeur de durée de vie volumique (τ_{eff}) ou la valeur normalisée de la durée de vie volumique est inférieure à la valeur seuil (τ_{lim}).
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite zone de chaque plaquette est
25 éloignée des bords de la plaquette d'une distance supérieure à 5 mm.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel ladite zone de chaque plaquette est située au centre de la plaquette.
- 30 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, comprenant en outre une étape de calcul de la durée de vie des porteurs de charge limitée par des

mécanismes de recombinaison intrinsèques (τ_{int}) dans ladite zone de chaque plaquette, la valeur de durée de vie volumique (τ_{bulk}) étant en outre déterminée à partir de la durée de vie limitée par les mécanismes de recombinaison intrinsèques (τ_{int}).

5 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la concentration en porteurs de charge libres (n_0 , p_0) dans ladite zone est obtenue à partir d'une mesure de photoluminescence de la plaquette.

10 6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel l'épaisseur des plaquettes est inférieure à 580 μm .

15 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel les étapes a) à d) sont mises en œuvre dans plusieurs zones de chaque plaquette, d'où il résulte une pluralité de valeurs de durée de vie volumique pour chaque plaquette, le procédé comprenant en outre une étape de détermination, parmi la pluralité de valeurs de durée de vie volumique, d'une valeur minimale de durée de vie, ladite valeur minimale étant comparée à la valeur seuil à l'étape e).

20 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comportant en outre, lorsque les plaquettes contiennent des dopants, une étape de mesure de la concentration en dopants (N_d , N_a) de chaque plaquette, la concentration en donneurs thermiques ([DT]) dans ladite zone de chaque plaquette étant calculée à l'étape b) à partir de la concentration en porteurs de charge libres majoritaires (n_0 , p_0) et de la concentration en dopants (N_d , N_a).

25 9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la concentration en dopants (N_d , N_a) de chaque plaquette est obtenue par une mesure de la concentration en porteurs de charge libres majoritaires (n_0 , p_0) dans une zone située au voisinage immédiat d'un bord de la plaquette.

30 10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel la concentration en porteurs de charge libres majoritaires (n_0 , p_0) dans la zone située au voisinage immédiat du bord de la plaquette est dérivée d'une mesure de photoluminescence.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel les plaquettes sont dopées de type n.

5 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel la valeur normalisée de la durée de vie volumique est calculée à partir de la valeur de durée de vie volumique (τ_{bulk}) obtenue à l'étape d) et d'une valeur de résistivité de la plaquette.

10 13. Procédé de tri de plaquettes obtenues par découpage d'un lingot en silicium monocristallin de type Czochralski contenant des dopants de type p, le procédé étant mis en œuvre lorsque les plaquettes sont dans un état brut de découpe ou dans un état de mise en forme de leur surface et comprenant les étapes suivantes :

- effectuer des mesures d'un paramètre représentatif de la concentration en porteurs de charge libres majoritaires (n_0/p_0) sur chaque plaquette, les mesures étant réparties entre un bord et le centre de la plaquette ;
- 15 - déterminer si ledit paramètre diminue de façon continue entre le bord et le centre de chaque plaquette ; et

lorsque ledit paramètre diminue de façon continue, les étapes suivantes :

- a) mesurer (S1) la concentration en porteurs de charge libres majoritaires (n_0, p_0) dans une zone au moins de la plaquette ;
- 20 b) calculer (S2) la concentration en donneurs thermiques ([DT]) dans ladite zone de la plaquette, à partir de la concentration en porteurs de charge libres majoritaires (n_0, p_0) ;
- c) calculer (S3) la durée de vie des porteurs de charge limitée par les donneurs thermiques (τ_{DT}) dans ladite zone de la plaquette, à partir de la concentration en donneurs thermiques ([DT]) ;
- 25 d) déterminer (S4) une valeur de durée de vie volumique (τ_{bulk}) des porteurs de charge dans la plaquette, à partir de la durée de vie limitée par les donneurs thermiques (τ_{DT}) ;
- 30 e) comparer (S5) la valeur de durée de vie volumique (τ_{bulk}) à une première valeur seuil (τ_{lim}) ;
- f) écarter (S6) la plaquette lorsque la valeur de durée de vie volumique (τ_{eff}) est

inférieure à la première valeur seuil (τ_{lim}) ; et

lorsque ledit paramètre ne diminue pas de façon continue, les étapes suivantes :

- déterminer une variation relative (ΔI_{PL}) dudit paramètre entre le minimum (A) dudit paramètre et une valeur dudit paramètre au centre (B) de la plaquette ;
- 5 - comparer la variation relative (ΔI_{PL}) dudit paramètre à une deuxième valeur seuil ;
- écarter la plaquette lorsque la deuxième variation relative (ΔI_{PL}) dudit paramètre est supérieure à la deuxième valeur seuil ;
- mettre en œuvre les étapes a) à f) lorsque la variation relative (ΔI_{PL}) dudit
- 10 paramètre est inférieure à la deuxième valeur seuil.

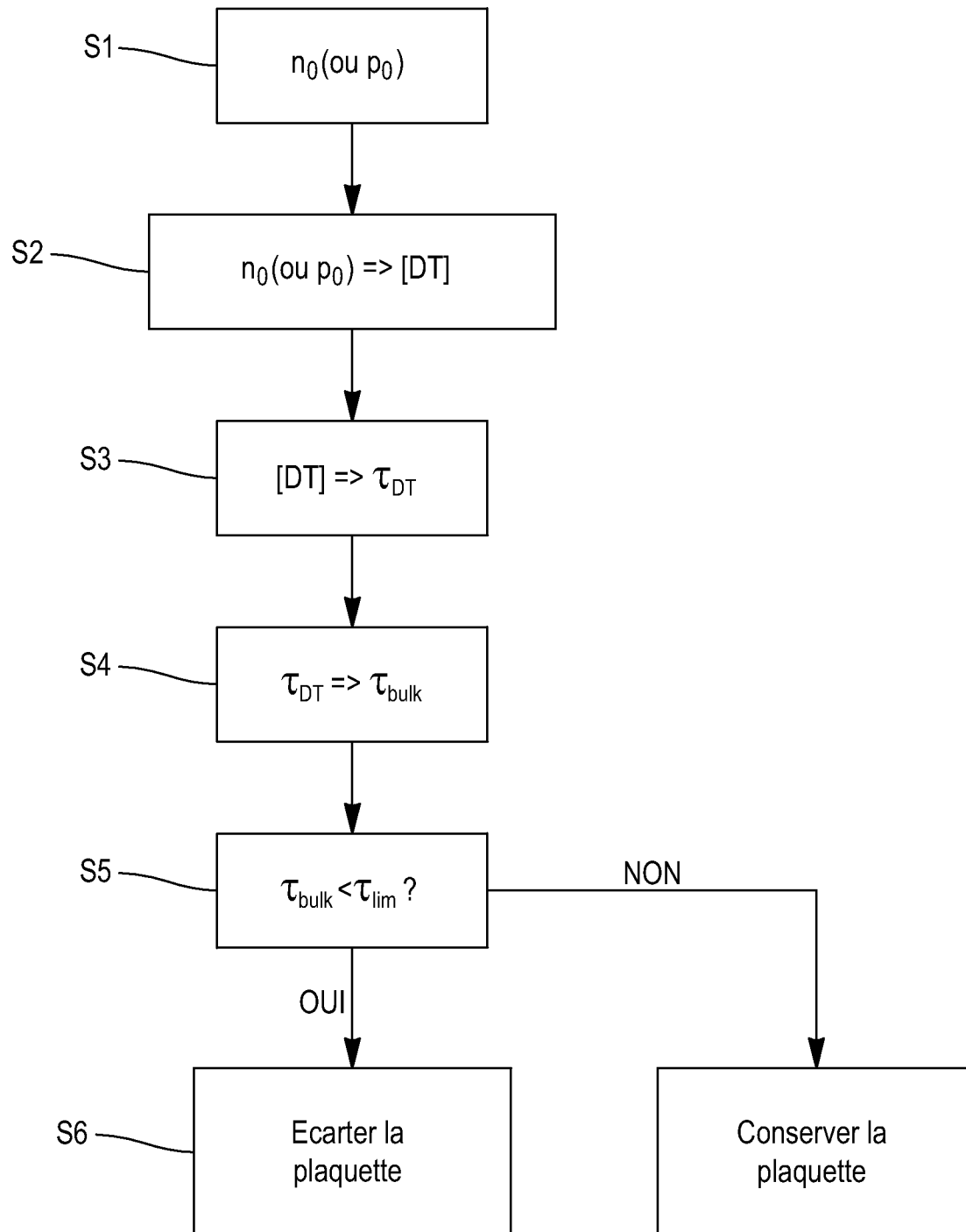


FIG. 1

2 / 4

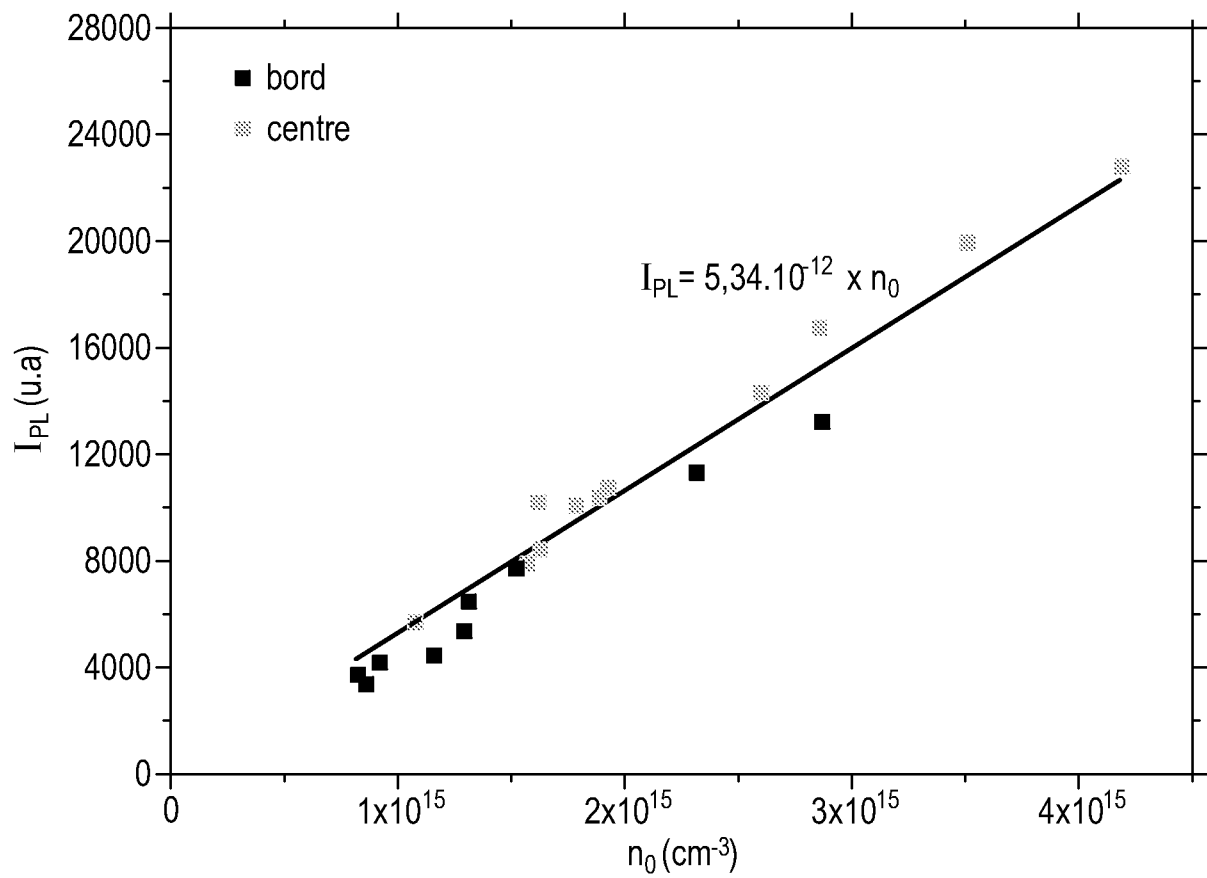


FIG. 2

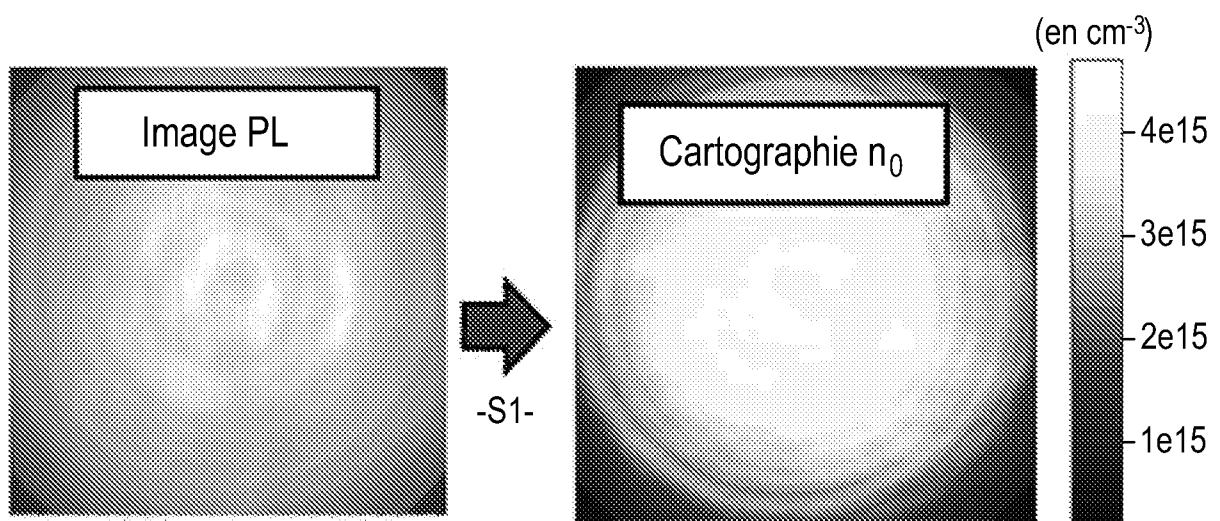


FIG. 3

3 / 4

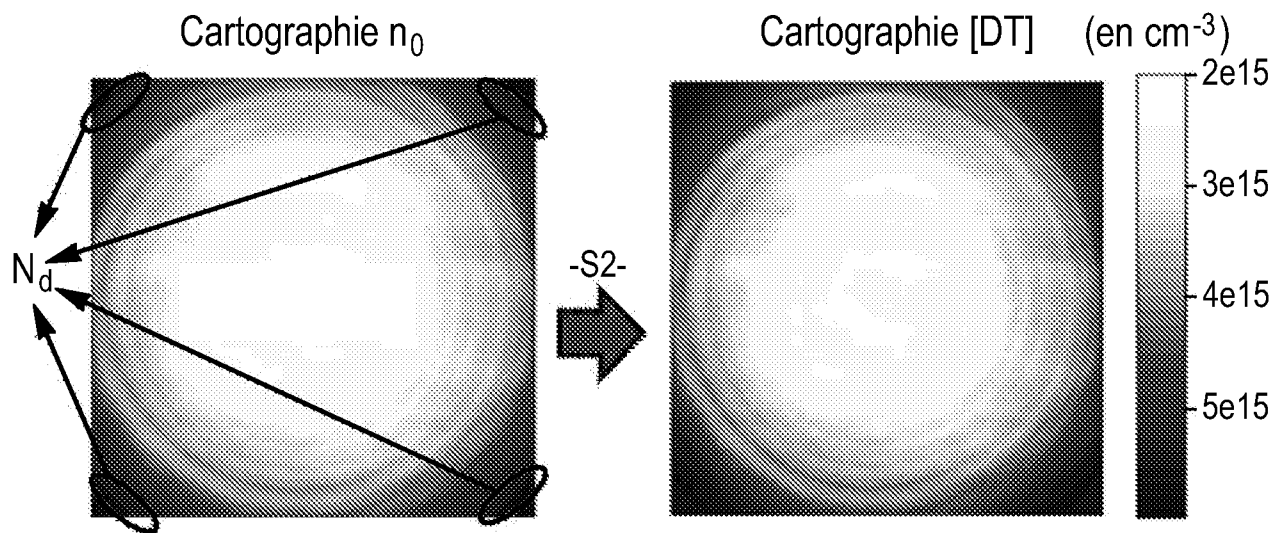


FIG. 4

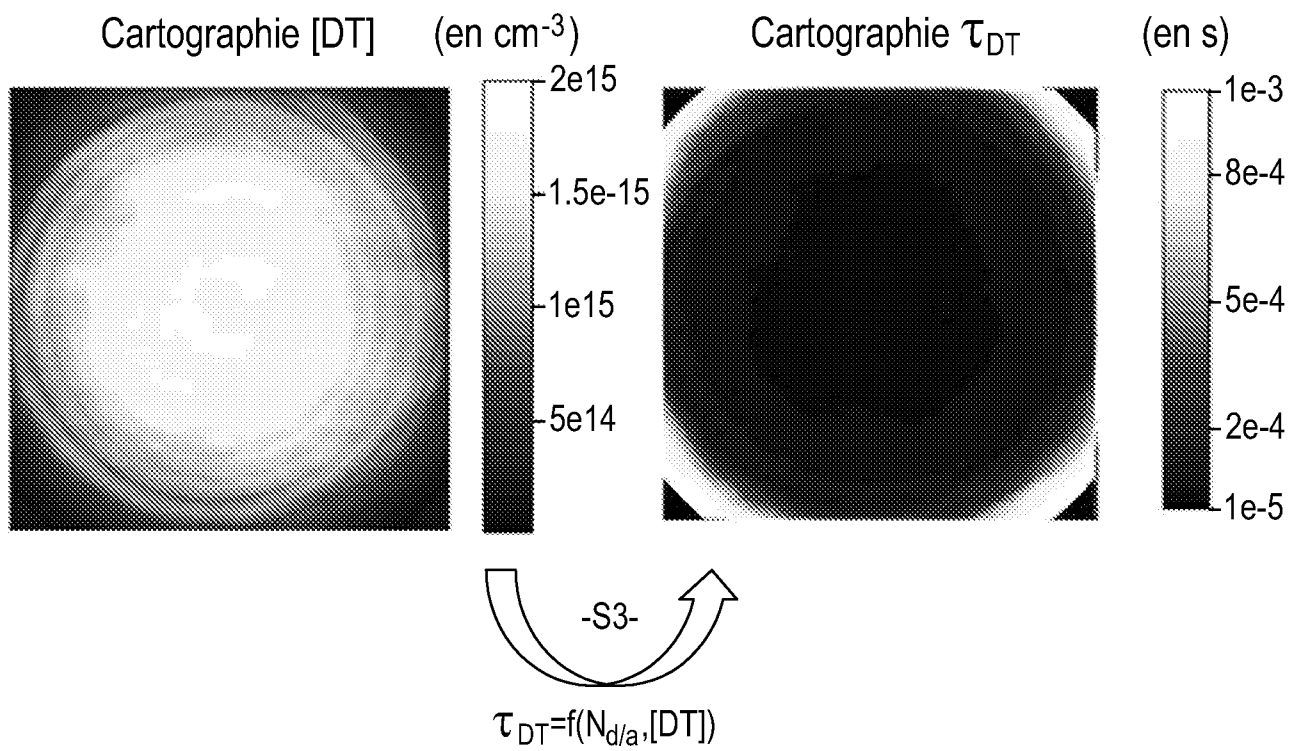


FIG. 5

4 / 4

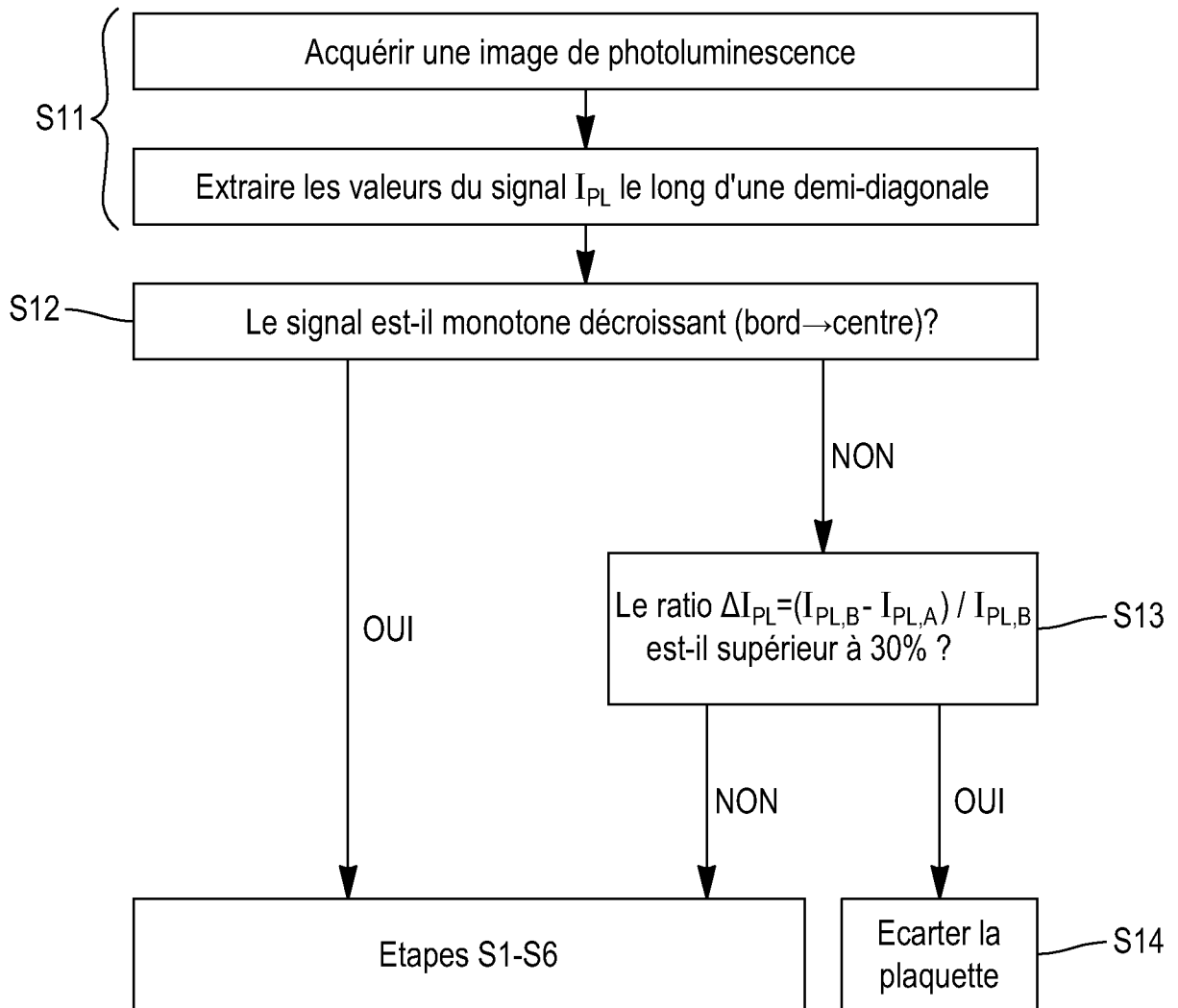


FIG. 6

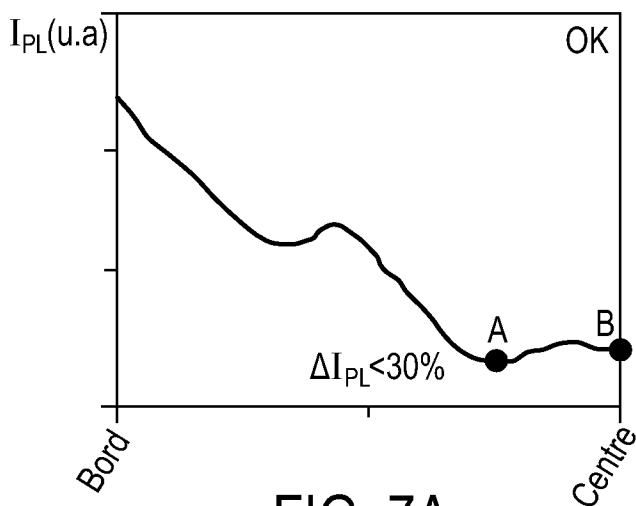


FIG. 7A

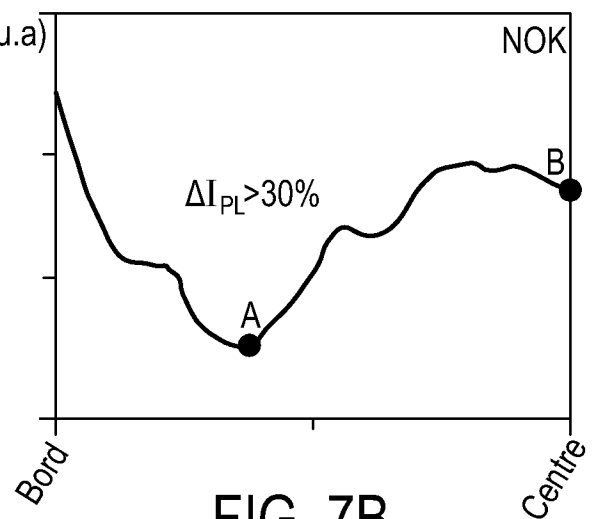


FIG. 7B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/052375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L31/18 C30B29/06
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 C30B

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.
A	FR 2 964 459 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 9 March 2012 (2012-03-09) page 4, line 25 - page 5, line 20; figures 1,4	1-13
A	----- JORDI VEIRMAN ET AL: "A Fast and Easily Implemented Method for Interstitial Oxygen Concentration Mapping Through the Activation of Thermal Donors in Silicon", ENERGY PROCEDIA, vol. 8, 17 April 2011 (2011-04-17), - 20 April 2011 (2011-04-20), pages 41-46, XP028263041, ISSN: 1876-6102, DOI: 10.1016/J.EGYPRO.2011.06.099 [retrieved on 2011-08-12] the whole document -----	1-13

☐ 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

15 November 2017

Date of mailing of the international search report

22/11/2017

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

Voignier, Vincent

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/052375

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2964459	A1	09-03-2012	
		CN 103189740 A	03-07-2013
		EP 2612136 A1	10-07-2013
		FR 2964459 A1	09-03-2012
		JP 5847824 B2	27-01-2016
		JP 2013536942 A	26-09-2013
		KR 20130102574 A	17-09-2013
		US 2013158889 A1	20-06-2013
		WO 2012028791 A1	08-03-2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/052375

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. H01L31/18 C30B29/06
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 C30B

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
A	FR 2 964 459 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 9 mars 2012 (2012-03-09) page 4, ligne 25 - page 5, ligne 20; figures 1,4	1-13
A	----- JORDI VEIRMAN ET AL: "A Fast and Easily Implemented Method for Interstitial Oxygen Concentration Mapping Through the Activation of Thermal Donors in Silicon", ENERGY PROCEDIA, vol. 8, 17 avril 2011 (2011-04-17), - 20 avril 2011 (2011-04-20), pages 41-46, XP028263041, ISSN: 1876-6102, DOI: 10.1016/J.EGYPRO.2011.06.099 [extrait le 2011-08-12] le document en entier -----	1-13

☐ 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

15 novembre 2017

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/11/2017

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

Voignier, Vincent

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/052375

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2964459	A1	09-03-2012	
		CN 103189740 A	03-07-2013
		EP 2612136 A1	10-07-2013
		FR 2964459 A1	09-03-2012
		JP 5847824 B2	27-01-2016
		JP 2013536942 A	26-09-2013
		KR 20130102574 A	17-09-2013
		US 2013158889 A1	20-06-2013
		WO 2012028791 A1	08-03-2012
