ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE
---

(19)

المملكة المغربية
المكتب المغربي للملكية الصناعية و التجارية

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :
MA 41724 B1

(43) Date de publication :
31.12.2020

(51) Cl. internationale :
C03C 17/00; C03C 17/23; C03C 17/22

---

(21) N° Dépôt :
41724

(22) Date de Dépôt :
25.12.2017

(71) Demandeur(s) :
MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE, INNOVATION AND RESEARCH (MAScIR), Rabat Design Center, Rue Mohamed Al Jazouli Madinat Al Irfane, Rabat, 10100 (MA)

(72) Inventeur(s) :
SEKKAT ZOUHEIR ; LAGHFOUR ZAKARIA ; AAZOU SAFAE

(74) Mandataire :
AMMANI ABDELHAQ

---

(54) Titre : **Procédé de dépôt de couches minces d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) par pulvérisation ultrasonique**

(57) Abrégé : La présente invention concerne des couches minces. Elle concerne en particulier un procédé de dépôt de couche mince par pulvérisation ultrasonique. Le procédé de dépôt de couche mince à base d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) sous les conditions atmosphériques selon l'invention se caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes: - Préparation d'une solution (1) à partir de 5g de SnCl2.H2O à dissoudre dans 25ml du méthanol, Préparation d'une solution (2) à partir de 0.75g NH4F à dissoudre dans 25ml de l'eau ionisée, Mélanger les deux solutions (1) et (2) et Ajouter 50ml de l'eau ionisée pour former un mélange eau: méthanol, Ajouter 1ml de HCl (goute à goute) pour obtenir une solution transparente, à fin de former la molécule HSnCl3 neutre qui sert à améliorer la croissance du film FTO grâce à leur forte réactivité. Remplissage du bain pulvérisateur à ultrason par la solution préparée, les paramètres de réglage du générateur d'ultrasons sont effectués entre 1~2MH et un débit de 2L/min. Pulvérisation de la solution transformée en microgouttes et transférée par un tube prés du substrat de verre chauffé.

MA 41724B1

Procédé de dépôt de couches minces d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) par pulvérisation ultrasonique

Abrégé :

La présente invention concerne des couches minces. Elle concerne en particulier un procédé de dépôt de couche mince par pulvérisation ultrasonique. Le procédé de dépôt de couche mince à base d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) sous les conditions atmosphériques selon l'invention se caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes: - Préparation d'une solution (1) à partir de 5g de $SnCl_2.H_2O$ à dissoudre dans 25ml du méthanol, Préparation d'une solution (2) à partir de 0.75g NH_4F à dissoudre dans 25ml de l'eau ionisée, Mélanger les deux solutions (1) et (2) et Ajouter 50ml de l'eau ionisée pour former un mélange eau: méthanol, Ajouter 1ml de HCl (goute à goute) pour obtenir une solution transparente, à fin de former la molécule $HSnCl_3$ neutre qui sert à améliorer la croissance du film FTO grâce à leur forte réactivité. Remplissage du bain pulvérisateur à ultrason par la solution préparée, les paramètres de réglage du générateur d'ultrasons sont effectués entre 1~2MH et un débit de 2L/min. Pulvérisation de la solution transformée en microgouttes et transférée par un tube prés du substrat de verre chauffé.

Procédé de dépôt de couches minces d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) par pulvérisation ultrasonique

Domaine technique :

La présente invention concerne des couches minces. Elle concerne en particulier un procédé de dépôt de couche mince par pulvérisation ultrasonique.

Etat d'art :

Le dépôt par pulvérisation est utilisé dans le revêtement industriel et permet de préparer des films uniformes à faible coût pour de myriade applications, y compris les peintures multicouches pour les automobiles, le revêtement plastique et même certains matériaux électroniques tels que le titanate-zirconate de plomb [1] et titanate de baryum-strontium [2]. Les technologies de pulvérisation sont considérées comme des méthodes de dépôt compatibles avec celles des couches minces d'oxyde métallique fonctionnel. Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCOs) sont des oxydes métalliques appartiennent à une classe de matériaux qui sont d'une part optiquement transparents et d'autre part électriquement conducteurs. Ils sont aussi utilisés dans les dispositifs optoélectroniques, tels que les écrans plats et les panneaux photovoltaïques.

L'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) est un type de TCO qui est largement utilisé comme couches conductrice transparente dans diverses applications : les transistors à film mince (TFT), les écrans à cristaux liquides (LCD)[3], les écrans plasma (PDP)[4], les diodes électroluminescentes organiques (OLED) [5], les cellules solaires, les dispositifs électroluminescents ainsi que les dispositifs d'identification par radiofréquence (RFID) et les fenêtres intelligents. La stabilité chimique de l'oxyde d'étain dopé au fluor est adéquate pour de nombreuses applications optoélectroniques. De plus, le FTO est le seul TCO commercialisé, qui peut être réalisé par une méthode chimique telle que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [6].

Comme il est un oxyde conducteur transparent simple à préparer, moins chère et de bonne qualité, un travail important est effectué pour préparer un film FTO de haute transparence et de faible résistivité, avec cette méthode ce qui a permis d'obtenir une résistivité électrique faible dans la gamme 10^{-4} Ω.cm avec une concentration des porteurs de charges supérieure à 10^{19} cm^{-3}. Pourtant, la transparence supérieure à 80% avec une vitesse de dépôt élevée est un défi majeur à surmonter [7]. Seuls quelques auteurs ont mentionné une transparence supérieure à 80% avec cette méthode mais avec une croissance de faible taux[8].

D'où l'intérêt de la présente invention qui vise à surmonter les difficultés de l'art antérieur en matière du taux de croissance toute en gardant une transparence supérieure à 80%.

Description détaillée de l'invention

L'invention concerne un procédé amélioré du dépôt de l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) par pulvérisation ultrasonique. L'invention fournit un procédé de préparation simple et pratique avec une excellente conductivité électrique et bonne performance du produit.

La préparation de la solution suit les étapes suivantes, sous agitation:

i) Solution (1) : dissous 5g de $SnCl_2.H_2O$ dans 25ml du méthanol,

ii) Solution (2) : dissous 0.75g NH_4F dans 25ml de l'eau ionisée,

iii) Mélanger les deux solutions et

iv) Ajouter 50ml de l'eau ionisée pour former un mélange eau: méthanol (4:1),

v) Ajouter 1ml de HCl (goute à goute) pour obtenir une solution transparente, à fin de former la molécule $HSnCl_3$ neutre qui sert à améliorer la croissance du film FTO grâce à leur forte réactivité.

Le bain pulvérisateur est rempli par la solution préparée, les paramètres de réglage du générateur d'ultrasons sont effectués entre 1~2MH et un débit de 2L/min. La solution pulvérisée est transformée en microgouttes et transférée par un tube 5cm prés du substrat de verre qui est placé sur une plaque chauffante à 540°C (comme indiqué dans le schéma).

Le dépôt par pulvérisation ultrasonique porté par cette invention consiste à réaliser le revêtement avec un mouvement de va et vient pour assurer une température constante à la

surface du substrat et par conséquent, une croissance homogène et cristalline de la couche FTO. Ceci présente l'avantage principal de cette invention. Le dépôt est maintenu pendant quatre minutes pour obtenir une couche d'épaisseur supérieure à 300nm. L'oxydation de$HSnCl_3$ par H_2O donne un SnO_2 hydraté au voisinage de la surface qui réagit rapidement avec le film en croissance, ainsi la présence des gazes fluorines améliore la croissance de la couche FTO, vu qu'ils agissent comme des catalyseurs.

Brève description des figures :

La morphologie et la structure cristalline des films FTO sont caractérisées respectivement par le microscope électronique à balayage (MEB) et par la diffraction des rayons X (DRX). Les propriétés électriques et optiques sont extraites par l'effet hall via la configuration Van der Paw et le spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 950, respectivement.

La figure 1 est un schéma de principe du dispositif du procédé.

La figure 2 est une image issue MEB présentant la structure du film FTO. D'après l'image nous observons la formation des nano-cristaux de FTO qui sont bien ordonnés et compactés.

La figure 3 présente le spectre DRX du film. Les pics sont imputés à la rutile structure du crystal SnO_2et sont en bon accord avec les résultats dans les données du Joint Comité on Powder Diffraction Standards (JCPD SnO_2. 41-1445).

La figure 4 illustre le spectre de la transmittance de la couche FTO. Dans la région du visible, le spectre indique que le film présente une transparence élevée, supérieure à 80%, et une bonne qualité prouvée par la présence de l'interférence. Dans la région ultra-violette, le film montre une absorption élevée près de 250nm qui correspond à une énergie de gap de 4.2eV. Dans la région proche infrarouge, une absorption est observée due au plasma d'électrons libres.

Le tableau 1 résume les propriétés électriques du film préparé. La résistivité obtenue (3.4 10^{-4} Ω.cm) répond aux exigences opto-électriques des différentes domaines d'applications des oxydes conducteurs transparents. La couche préparée contient une concentration des porteurs de charge supérieurs à $10^{21}cm^{-3}$ avec une mobilité d'électron de 7.4($cm^2V^{-1}s^{-1}$).

	Resistance Electrique ρ (Ω.cm)	Concentration des porteurs de charges N (cm^{-3})	Mobilité μ ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)
FTO	$3.5\ 10^{-4}$	$2.3\ 10^{21}$	7.4

Références

[1] Lead zirconate titanate dielectric thin film composites on metallic foils, (2000). https://patents.google.com/patent/US5530465A/en?q=spray&q=lead+zirconate+titanate (accessed December 21, 2017).

[2] Masami Murai, Piezoelectric thin film element, manufacturing method thereof, and liquid ejecting head and liquid ejecting apparatus employing same, 2002. https://patents.google.com/patent/US20030076007A1/en?q=lead+zirconate+titanate,ULTRASONIC+spray&after=priority:19990101&page=3 (accessed December 21, 2017).

[3] Methods for fabricating transparent conductive oxide electrode, KR20070050143A, 2005. https://patents.google.com/patent/KR20070050143A/en?q=FTO&q=LCD (accessed December 21, 2017).

[4] B. Feldman, H. Tolner, D. McLean, 15.4: Tin Oxide Transparent Conductor for PDP, SID Symp. Dig. Tech. Pap. 39 (2008) 194. doi:10.1889/1.3069573.

[5] D. Saikia, R. Sarma, Improved performance of organic light-emitting diode with vanadium pentoxide layer on the FTO surface, Pramana. 88 (2017) 83. doi:10.1007/s12043-017-1389-9.

[6] James W. Proscia, Method for the formation of fluorine doped metal oxide films, US5124180A, 1991. https://patents.google.com/patent/US5124180A/en?q=fluorine+doped+tin+oxide (accessed December 22, 2017).

[7] C. Lin, M. Chiang, Y. Chen, Temperature dependence of Fluorine-doped tin oxide fi lms produced by ultrasonic spray pyrolysis, Thin Solid Films. 518 (2009) 1241–1244. doi:10.1016/j.tsf.2009.05.064.

[8] A. Purwanto, H. Widiyandari, R. Suryana, A. Jumari, Improving the performance of fluorine-doped tin oxide by adding salt, Thin Solid Films. 586 (2015) 41–45. doi:10.1016/j.tsf.2015.04.044.

Revendications

1. Procédé de dépôt de couche mince à base d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) sous les conditions atmosphériques caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:
   - Préparation d'une solution (1) à partir de 5g de $SnCl_2.H_2O$ à dissoudre dans 25ml du méthanol,
   - Préparation d'une solution (2) à partir de 0.75g NH_4F à dissoudre dans 25ml de l'eau ionisée,
   - Mélanger les deux solutions (1) et (2) et
   - Ajouter 50ml de l'eau ionisée pour former un mélange eau: méthanol,
   - Ajouter 1ml de HCl (goute à goute) pour obtenir une solution transparente, à fin de former la molécule $HSnCl_3$ neutre qui sert à améliorer la croissance du film FTO grâce à leur forte réactivité.
   - Remplissage du bain pulvérisateur à ultrason par la solution préparée, les paramètres de réglage du générateur d'ultrasons sont effectués entre 1~2MH et un débit de 2L/min.
   - Pulvérisation de la solution transformée en microgouttes et transférée par un tube prés du substrat de verre chauffé.

2. Procédé de dépôt de couche mince à base d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** le mélange de l'eau et du méthanol (4:1) comme solvant.
3. Procédé de dépôt de couche mince à base d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** substrat de verre est chauffé à une température de 540°C.
4. Procédé de dépôt de couche mince à base d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** le tube est à 5cm prés du substrat de verre.
5. Procédé de dépôt de couche mince à base d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) selon les revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le TCO obtenu a transparence supérieure à 80% dans le domaine du visible et une résistivité inférieure à $10^{-3}\Omega.cm$.

6. Procédé de dépôt de couche mince à base d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) selon les revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** les couches minces obtenues ont une haute concentration des porteurs de charges supérieure à $10^{21}cm^{3}$ qui génère une fréquence plasma dans le proche infrarouge.

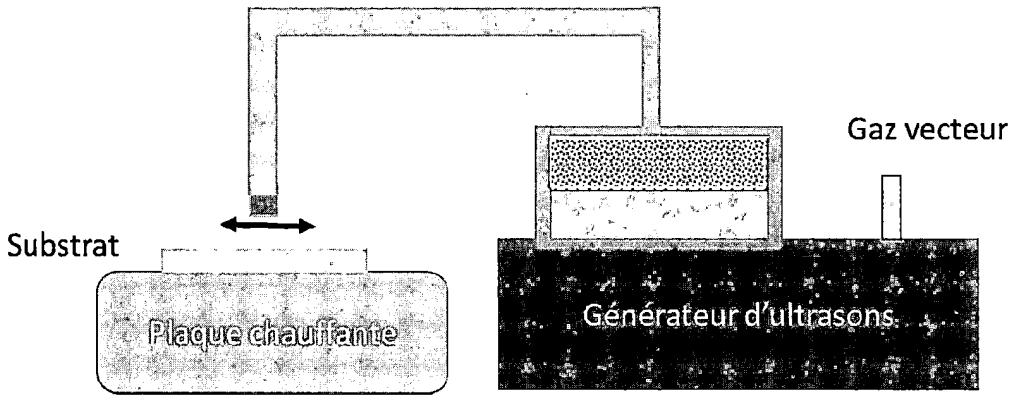
Gaz vecteur
Substrat
Plaque chauffante
Générateur d'ultrasons

Fig. 1

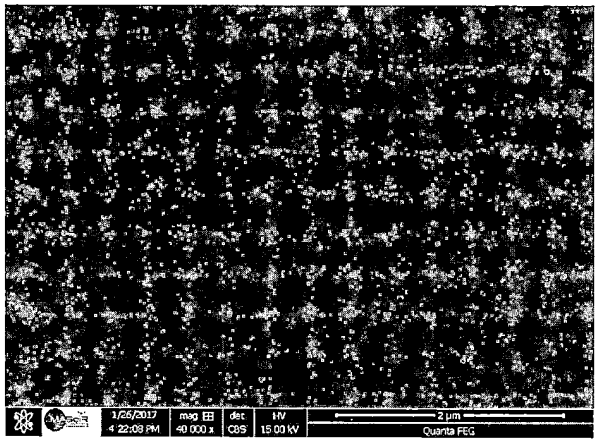
1/26/2017
4:22:08 PM
mag
40 000 x
det
CBS
HV
15.00 kV
2 µm
Quanta FEG

Fig. 2

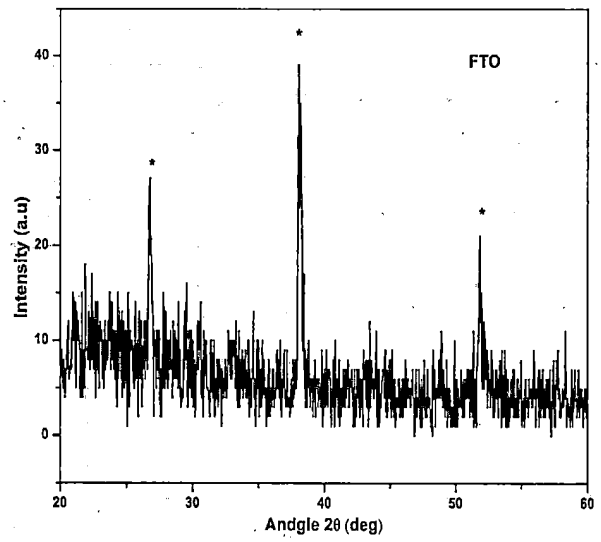
FTO
Intensity (a.u)
Andgle 2θ (deg)
0
10
20
30
40
20
30
40
50
60

Fig. 3

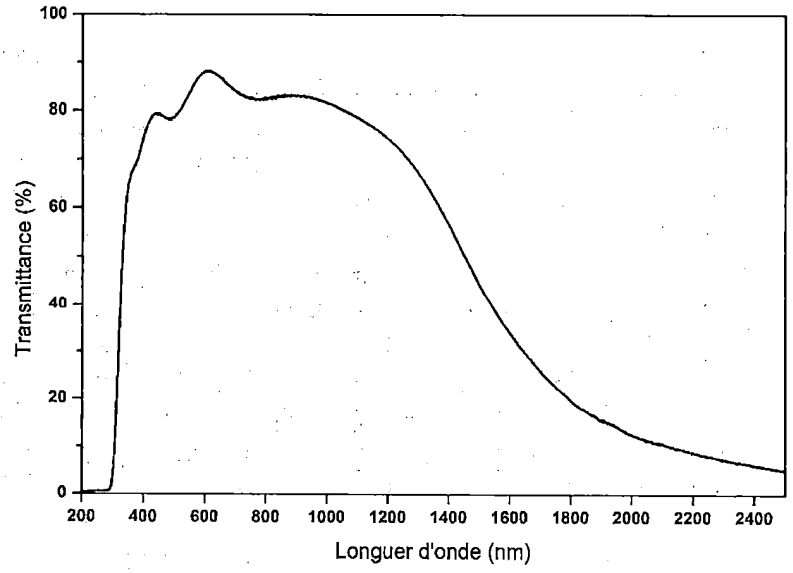
Transmittance (%)
Longuer d'onde (nm)
0
20
40
60
80
100
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
2200
2400

Fig. 4

MA 41724B1

ROYAUME DU MAROC
****
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE
****

المملكة المغربية

المكتب المغربي للملكية الصناعية و التجارية

RAPPORT DE RECHERCHE AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE

(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 41724	Date de dépôt : 25/12/2017 ;
Déposant : MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE, INNOVATION AND RESEARCH (MAScIR)	
Intitulé de l'invention : Procédé de dépôt de couches minces d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) par pulvérisation ultrasonique	

Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com, et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.

Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :

Partie 1 : Considérations générales
- ☒ Cadre 1 : Base du présent rapport
- ☐ Cadre 2 : Priorité
- ☐ Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés

Partie 2 : Rapport de recherche

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité
- ☐ Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté
- ☐ Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention
- ☐ Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité
- ☒ Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Examinateur: Abdelfettah EL KADIRI	**Date d'établissement du rapport** : 28/01/2019
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

ROYAUME DU MAROC OFFICE MAROCAIN de la PROPRIETE INDUSTRIELLE et COMMERCIALE CASABLANCA

Partie 1 : Considérations générales

Cadre 1 : base du présent rapport

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
  5 Pages
- Revendications
  6
- Planches de dessin
  2 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C03C17/00, C03C17/22, C03C17/23
CPC : C03C17/2453

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect, ORBIT

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X A	**Benhaoua Boubaker et Al; "Effect of film thickness on the structural, optical and electrical properties of SnO2: F thin films prepared by spray ultrasonic for solar cells applications"; Superlattices and Microstructures Volume 83, July 2015, Pages 78-88 ; XP029179952**	1 2-6
X A	**Adel H.Omran Alkhayatt et Al ; "Fluorine highly doped nanocrystalline SnO2 thin films prepared by SPD technique"; Materials Letters Volume 155, 15 September 2015, Pages 109-113; XP029141032**	1 2-6
X A	**Atmane Benhaouaa et Al ; "Effect of fluorine doping on the structural, optical and electrical properties of SnO2 thin films prepared by spray ultrasonic"; Superlattices and Microstructures Volume 70, June 2014, Pages 61-69; XP029029095**	1 2-6

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« **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
-« **A** » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
-« **P** » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
-« **E** » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité

Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté

Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté	Revendications 1-6 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications 2-6 Revendications 1	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-6 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : XP029179952
D2 : XP029141032
D3 : XP029029095

1. **Nouveauté**

Aucun document de l'état de l'art ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-6. Par conséquent, l'objet des revendications 1-6 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. **Activité inventive**

le document D1 considéré comme l'état de l'art le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue un procédé de dépôt de couches minces d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) par pulvérisation ultrasonique dans lequel des couches minces de SnO2 ont été préparées à partir d'une solution de **dichlorure d'étain** (**SnCl2, 2H2O**). Le précurseur a été dissous dans de l'**eau bidistillée** et du **méthanol** dans un rapport volumique de 1: 1 en ajoutant quelques gouttes de (**HCl**). La concentration de précurseur, qui a servi de solution de départ, était de 0,1 M. Le dopage au fluor a été obtenu en ajoutant à la solution de départ une quantité appropriée de **fluorure d'ammonium** (**NH4F**) dissous dans de l'**eau bidistillée**, jusqu'à atteindre des concentrations de fluor de 6% en poids dans l'eau. solution de mélange. La solution de mélange a été agitée à température ambiante pendant une demi-heure pour donner une solution claire et transparente. Le mélange obtenu a été utilisé comme solution mère pour pulvérisation par ultrasons. La température des substrats a été fixée à **480 [deg.] C..** Les spectres de transmittance optique des films ont montré une **transparence** élevée d'environ **76** à **84%** dans le domaine du visible.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 par les quantités de SnCl2.H2O, méthanol, NH4F et l'utilisation de l'eau ionisée au lieu de l'eau bidistillée.

Aucun effet surprenant ne peut être associé à la différence des quantités des constituants utilisés. L'utilisation de l'eau ionisée peut avoir comme effet l'utilisation d'une eau d'une haute pureté.

Le problème à résoudre peut être considéré comme la fourniture d'un procédé de dépôt de couches minces d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) par pulvérisation ultrasonique alternatif à celui de D1.

Le fait de spécifier des quantités des constituants d'une façon arbitraire est considéré comme un simple mode de réalisation de l'invention décrite par D1, D2 ou D3, sachant que l'homme de métier peut choisir ces paramètres sans faire preuve d'esprit inventif à partir de l'enseignement de D1, D2 ou D3. De plus, l'homme du métier voulant utiliser une eau ultra pure peut choisir l'eau ionisée parmi les possibilités disponibles à partir de ses connaissances générales.

Ainsi, l'objet de la revendication 1 manque d'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les caractéristiques techniques supplémentaires des revendications dépendantes 2-6 ne découlent pas d'une manière évidente de l'état de la technique, notamment le rapport eau, méthanol (4:1) comme solvant, le chauffage du substrat en verre à 540°C. Les documents D1, D2 ou D3 ne contiennent aucune incitation pour l'homme du métier, lui permettant d'arriver à ces caractéristiques supplémentaires des revendications 2-6, sans faire preuve d'esprit inventif.

Ainsi, l'objet des revendications 2-6 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Application industrielle

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.