



(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :
MA 41724 A1

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

(43) Date de publication :
30.08.2019

(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 caractérise 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 goutte) 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 près du substrat de verre chauffé.

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

5 **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 caractérise en ce qu'il comprend les étapes suivantes: - Préparation d'une solution (1) à partir de 5g de $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à dissoudre dans 25ml du méthanol, Préparation 10 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 goutte) 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 15 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 près du substrat de verre chauffé.

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

5 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 :

- 10 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
- 15 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.
- 20 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
- 25 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 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 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 $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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 goutte) 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 près 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 rutil structure du crystal SnO_2 et 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 ($3.4 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) 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 $7.4 (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$.

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

Références

[1] Lead zirconate titanate dielectric thin film composites on metallic foils, (2000).
 5 <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.
 10 <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).

15 [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.

20 [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 films 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.

10

15

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 $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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 goutte) 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 près 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 près 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 $10^{-3}\Omega \cdot \text{cm}$.

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.

1/2

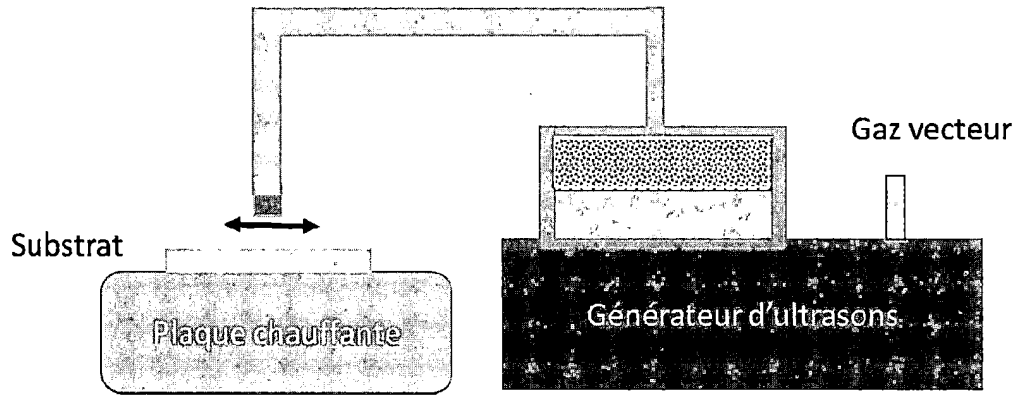


Fig. 1

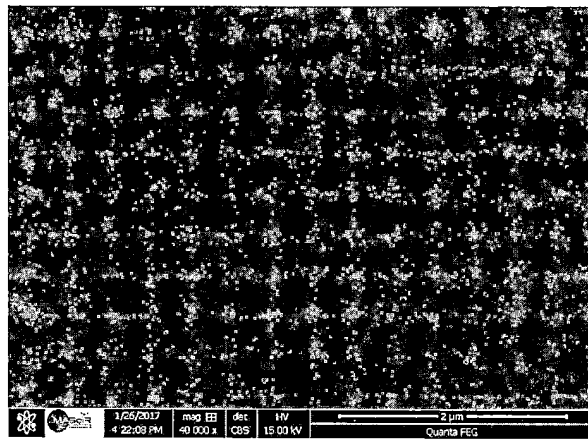


Fig. 2