



(51) МПК
C01G 1/12 (2006.01)
C01G 15/00 (2006.01)
H01L 21/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013132671/04, 15.07.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 15.07.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.07.2013

(45) Опубликовано: 27.11.2014 Бюл. № 33

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 20130017322 A1, 17.01.2013. Марков В.Ф. и др., Состав и субмикронная структура химически осажденных на ситалловых подложках пленок Cu₂Se-InSe₃, Письма в ЖТФ, 2012, т. 38, вып. 6, с. 77-82. YANMADI B. et al, Structural analysis of indium sulphide thin films elaborated by chemical bath deposition, Thin Solid Films, 2005, v. 473, p.201-207. EP (см. прод.)

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,
 Центр интеллектуальной собственности, Маркс
 Т.В.

(72) Автор(ы):

Марков Вячеслав Филиппович (RU),
 Туленин Станислав Сергеевич (RU),
 Маскаева Лариса Николаевна (RU),
 Кузнецов Михаил Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина" (RU)

(54) РАСТВОР ДЛЯ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ИНДИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения изделий оптоэлектроники и солнечной энергетики, а именно к раствору для гидрохимического осаждения полупроводниковых пленок сульфида индия(III). Раствор содержит соль индия(III), винную кислоту, тиацетамид, гидроксиламин солянокислый при следующих концентрациях

реагентов, моль/л: соль индия(III) - 0,01-0,2; тиацетамид - 0,01-0,5; винная кислота - 0,005-0,2; гидроксиламин солянокислый - 0,005-0,15. Изобретение позволяет получить пленки сульфида индия(III), характеризующиеся более высокими величинами толщин при одновременном сохранении высокого качества поверхности пленок. 1 табл., 2 пр.

(56) (продолжение):

2216824 A2, 11.08.2010. Марков В.Ф. и др., Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент, Екатеринбург: УрО РАН, 2006, 218 с, с.10



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01G 1/12 (2006.01)
C01G 15/00 (2006.01)
H01L 21/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2013132671/04, 15.07.2013**

(24) Effective date for property rights:
15.07.2013

Priority:

(22) Date of filing: **15.07.2013**

(45) Date of publication: **27.11.2014** Bull. № 33

Mail address:

**620002, g.Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, Tsentr
intellektual'noj sobstvennosti, Marks T.V.**

(72) Inventor(s):

**Markov Vjacheslav Filippovich (RU),
Tulenin Stanislav Sergeevich (RU),
Maskaeva Larisa Nikolaevna (RU),
Kuznetsov Mikhail Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Ural'skij
federal'nyj universitet imeni pervogo Prezidenta
Rossii B.N. El'tsina" (RU)**

(54) **SOLUTION FOR HYDROCHEMICAL SEDIMENTATION OF SEMI-CONDUCTOR FILMS OF INDIUM SULPHIDE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: solution contains indium (III) salt, tartaric acid, thioacetamide, hydroxylamine hydrochloride with the following reagent concentration, mol/l: indium(III) salt - 0.01-0.2; thioacetamide - 0.01-0.5; tartaric acid - 0.005-0.2; hydroxylamine

hydrochloride - 0.005-0.15.

EFFECT: invention makes it possible to obtain films of indium sulphide, which are characterised by higher values of thickness with the simultaneous preservation of high quality of the film surface.

1 tbl, 2 ex

RU 2 533 888 C 1

RU 2 533 888 C 1

Изобретение относится к области полупроводникового материаловедения, а именно к технологии получения изделий оптоэлектроники и солнечной энергетики, и может быть использовано при изготовлении фотоприемных устройств и преобразователей солнечного излучения. Техническим результатом изобретения является получение тонких полупроводниковых пленок сульфида индия(III) методом химического осаждения из водных растворов, характеризующимся более высокой производительностью и простотой аппаратного оформления.

Сульфид индия(III) благодаря своим свойствам широко используется в оптоэлектронике, в частности, при создании преобразователей солнечного излучения в качестве верхнего буферного слоя, заменяя, таким образом, экологически небезопасный сульфид кадмия, а при получении такого перспективного материала, как дисульфид меди(I) - сульфид индия CuInS_2 (CIS), он выступает в качестве основы этого соединения.

Особенно актуальной остается проблема повышения эффективности солнечных элементов. Одним из путей ее решения является обеспечение более полного поглощения излучения в первую очередь за счет увеличения толщины полупроводникового слоя. Показано [Косяченко Л.А., Грушко Е.В., Микитюк Т.И. Поглощательная способность полупроводников, используемых в производстве солнечных панелей. ФТП. 2012. Т. 46. №4. С. 482-486], что практически полное поглощение CIS фотонов в солнечном излучении достигается при толщине слоя от 1 до 2-3 мкм.

Толщина слоя функционального элемента на основе сульфида индия(III) оказывает непосредственное влияние на к.п.д. солнечного преобразователя и обеспечение эффективной теплопередачи. Для получения качественных CIS структур технологически проще и экономически выгоднее нанесение слоя сульфида индия(III) в одну технологическую стадию.

Известно несколько безрастворных малоэффективных технологических приемов получения тонких пленок сульфид индия(III). К ним относятся: распыление раствора тиомочевинного комплекса соли индия(III) с последующим его пиролизом на нагретой подложке [John T.T. et. al. Modification in cell structure for better performance of spray pyrolysed $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ thin film solar cell. Appl. Phys. A. 2006. V. 82. P. 703-707], получение сульфида индия(III) с сульфидизацией слоя металла в атмосфере сероводорода H_2S [Yoosuf R., Jayaraj M.K. Optical and photoelectrical properties of $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ thin films prepared by two-stage process. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2005. V. 89. P. 85-94], химическое осаждение из паровой фазы и послойная атомная эпитаксия [Sterner J., Malmstrom J., Stolt L. Study on ALD $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ interface formation. Prog. Photovolt: Res. Appl. 2005. V. 13. P. 179-193]. Но технологически простым, не требующим высоких температур и вакуума является гидрохимическое осаждение пленок [Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Ек.: УрО РАН. 2006. 218 с.].

Раствор для гидрохимического синтеза слоев сульфида индия(III) включает в себя соль индия(III), играющую роль поставщика ионов In^{3+} , халькогенизатор как источник ионов серы S^{2-} и различные добавки, обеспечивающие регулирование скорости осаждения слоя. Наибольшую сложность представляет собой подбор рабочей рецептуры реакционной смеси и содержание в ней ее компонентов.

Известно несколько аналогов изобретения, в основе которых лежит метод гидрохимического осаждения тонких пленок сульфида индия(III). Так, например, в

[Патент ЕПВ №EP 2216824 B1, кл. H01L 31/0749, H01L 31/18, опубл. 2012] раствор осаждения имеет в составе хлорид индия(III) и халькогенизатор - тиаоацетамид CH_3CSNH_2 (ТАА). Значение рН реакционной смеси контролируется добавками соляной кислоты и едкого натра в пределах от 1 до 12 при температуре осаждения 60°C. Авторы патента отмечают сильное влияние кислотности среды на процесс получения качественных слоев сульфида индия(III) и указывают на то, что оптимальной является область рН от 1 до 3,5 единиц.

В работе [Kale S.S. et. al. A comparative photo-electrochemical study of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ multilayer thin films. Materials Science and Engineering B. 2006. V. 133. P. 222-225] получение тонких пленок In_2S_3 проводится также в слабокислой среде по причине осаждения гидроксида индия при рН выше 3,6, которое затрудняет процесс образования пленки сульфида. В качестве халькогенизатора в работе также был использован ТАА. Для снижения рН реакционной смеси до 2,35-2,45 единиц в раствор вводилась добавка уксусной кислоты. В условиях кислой среды (при рН<3) кислото-каталитический процесс гидролиза тиаоацетамида проходит до образования ацетамида, который затем также гидролизуется, и сероводорода. При этом скорость гидролиза сильно зависит от температуры, концентрации кислоты и тиаоацетамида в растворе, на что указывают авторы работы. Гидролиз сероводорода проходит ступенчато с образованием сульфид-ионов, которые при взаимодействии с ионами индия(III) образуют сульфид индия(III).

Для осаждения полупроводникового слоя сульфида индия(III) в [Yahmadi B. et. al. Structural analysis of indium sulphide thin films elaborated by chemical bath deposition. Thin Solid Films. 2005. V. 473. P. 201-207] использовали раствор содержащий хлорид индия (III), уксусную кислоту и тиаоацетамид. Осаждение проводили при 70°C в течение 90 мин. Обработанные стеклянные подложки вертикально устанавливались в герметичные реакторы, которые помещались в термостат. Полученные пленки сульфида индия(III) имели светло-желтый цвет. Следует отметить, что толщина осажденных слоев не превышала 680 нм при значительном времени синтеза и сравнительно больших концентрациях халькогенизатора в смеси.

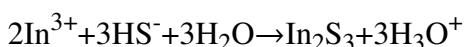
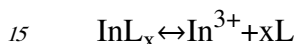
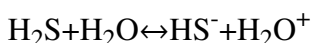
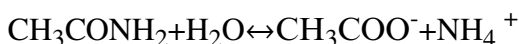
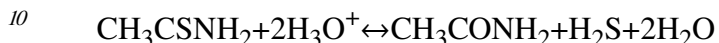
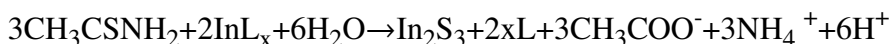
Наиболее близким к предлагаемому изобретению является раствор осаждения полупроводникового слоя сульфида индия(III), взятый авторами в качестве прототипа [Патент US №20130017322, кл. C23C 18/1233, C23C 18/125, C23C 18/1241, C23C 18/1245, C23C 18/1204, опубл. 2013]. В прототипе использовался следующий состав раствора осаждения In_2S_3 :

- соль индия(III) - 0.025-0.1 М;
- комплексообразующий агент (винная кислота) 0.01-0.5 М;
- тиаоацетамид - 0.01-1.0 М.

Осаждение проводили на стеклянные, металлические и полимерные подложки в температурном интервале от 25 до 65°C в течение 30-105 мин. Растворы готовили на основе деионизированной воды последовательным растворением комплексообразующего агента и соли индия. После чего приливали раствор тиаоацетамида. Значение рН раствора задавалось от 1 до 3 во избежание образования гидроксида индия(III). Важную роль авторы патента отводят комплексообразующему агенту, в роли которого могут выступать винная, янтарная, лимонная и малоновая кислоты, которые образуют хелатные комплексы с индием различной прочности в зависимости от расстояния между карбоксильными группами. Соответственно, чем оно меньше, тем прочнее комплекс с ионами металла, и, следовательно, рост пленки замедляется.

Стеклянные подложки для осаждения сульфида индия(III) предварительно обрабатывались, после чего лицевой стороной вниз устанавливались в герметичные реакторы, которые помещались в водяной термостат.

Полученные на подложках пленки сульфида индия(III) светло-желтого цвета имели толщину от 30 до 130 нм. Как таковой механизм образования In_2S_3 в патенте не описан, но предположительно оно проходило следующим образом с учетом протекания реакций (где InL_x - хилатный комплекс с индием):



Следует отметить, что полученные слои In_2S_3 имели хорошую однородность и качество поверхности при значительном времени синтеза до 105 мин. Толщина осажденных слоев при этом не превышала 130 нм.

Задачей изобретения является получение пленок сульфида индия(III), характеризующихся более высокими величинами толщин при одновременном сохранении высокого качества поверхности пленок.

Поставленная задача достигается тем, что для изготовления пленок сульфида индия (III) предложен раствор реакционной смеси, в составе которого помимо соли индия(III), винной кислоты и тиацетамида дополнительно содержится гидроксилламин солянокислый. Осаждение пленок сульфида индия(III) осуществляется на подложки из диэлектрических материалов (ситалла, стекла) из раствора, концентрации компонентов которого находятся в следующих концентрационных пределах, моль/л:

соль индия(III) 0,01-0,2;

тиацетамид 0,01-0,5;

винная кислота 0,005-0,2;

гидроксилламин солянокислый 0,005-0,15.

Процесс ведут в слабокислом растворе при температуре 60-95°C в течение 30-180 мин. Получаемые слои сульфида индия(III) имеют хорошую адгезию к подложкам и зеркальную поверхность. Их толщина значительно превышает значения, характерные для используемого раствора прототипа, и составляет от 0,4 до 2,2 мкм.

Сущность настоящего изобретения состоит в том, что вводимые добавки гидроксилламина солянокислого и винной кислоты в сравнении с прототипом изменяют кинетику процесса осаждения в направлении, обеспечивающем рост толщины осаждаемых слоев. Гидроксилламин, являясь сильным восстановителем, ускоряет процесс осаждения, оказывая влияние на скорость гидролиза тиацетамида. Винная кислота выполняет двойную роль: во-первых, это комплексообразующий агент для ионов In^{3+} со следующими значениями констант нестойкости комплексов InTart^+ ($\text{pK}_H=4,5$), InTart^- ($\text{pK}_H=7,58$), а во-вторых, являясь относительно слабой кислотой, за счет процесса гидролиза она повышает буферную емкость реакционной смеси, поддерживая pH раствора на определенном уровне на протяжении практически всего процесса осаждения.

Были проведены исследования, доказывающие получение указанного технического результата заявленным способом.

Пример 1.

Подложку (из диэлектрического или проводящего материала) предварительно тщательно протирали ватным тампоном, смоченным в растворе кальцинированной соды, промывают водой, травят в 2-8%-ном растворе плавиковой кислоты в течение 7-10 сек, промывают дистиллированной водой. Затем подложку обрабатывают в хромовой смеси в течение 20 мин при 70°C, тщательно промывают дистиллированной водой. Подготовленную подложку помещают в ванну (реактор) с раствором для химического осаждения пленки сульфида индия(III), приготовленного следующим образом.

К 1,5 мл 1,25 М раствора нитрата индия(III) приливают 1 мл 1 М раствора винной кислоты, добавляют необходимое количество воды, приливают 0,5 мл 4,66 М раствора гидроксиламина солянокислого и в конце приливают 2 мл 1 М раствора тиоацетамида. Процесс осаждения ведут при 80°C в течение 60 мин. В результате получают желто-оранжевую пленку толщиной 1,1 мкм. Данные рентгеновских исследований и элементный анализ пленок показали, что состав и структура полученных слоев соответствует фазе сульфида индия(III).

Пример 2.

Подготовку подложки проводили в соответствии с примером 1. Далее к 2 мл 1,5 М раствора хлорида индия(III) приливают 2 мл 1 М раствора винной кислоты, добавляют необходимое количество воды, приливают 1 мл 4,66 М раствора гидроксиламина солянокислого и в конце приливают 4 мл 1 М раствора тиоацетамида. Процесс осаждения ведут при 80°C в течение 120 мин. В результате получают желто-оранжевую пленку толщиной 1,5 мкм. Данные рентгеновских исследований и элементный анализ пленок показали, что состав и структура полученных слоев соответствует фазе сульфида индия(III).

Полученные значения толщин пленок In_2S_3 , синтезированных из заявляемой реакционной смеси при варьировании ее компонентного состава и условий осаждения, приведены в таблице:

	Примеры							
Условия процесса:	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>в</i>	<i>г</i>	<i>д</i>	<i>e</i>	<i>ж</i>	<i>прототип</i>
Время осаждения, мин	200	60	90	60	60	60	60	90
Температура, С°	80	80	50	95	80	80	80	70
Состав раствора, моль/л:								
соль индия(III)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,001	0,05	0,05	0,025

тиоацетамид	0,15	0,6	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,65
уксусная кислота	-	-	-	-	-	-	-	0,05
винная кислота	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,001	-
гидроксиламин солянокислый	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,5	0,05	-
Толщина, нм	2100	500	600	1000	~100	нет	400	600

Из приведенной таблицы видно, что наибольшая толщина пленок получена при условиях осаждения, соответствующих примеру а. В этом случае толщина осажденного слоя в 15-70 раз превышает толщину пленок по прототипу (прототип). Максимальные значения толщин слоев могут быть достигнуты при увеличении времени осаждения. Увеличение концентрации тиоацетамида до 0,6 моль/л или уменьшение концентраций соли индия и винной кислоты до 0,001 моль/л в реакционной смеси отрицательно сказывается на толщине слоев (примеры б, д, ж). Увеличение концентраций последних двух реагентов может привести либо к обильному выпадению осадка сульфида индия без образования пленки, либо к отсутствию образования твердой фазы. Снижение температуры синтеза значительно замедляет процесс (пример в), тогда как ее повышение процесс ускоряет (пример г). Это сказывается как на толщине слоев, так и на качестве их поверхности. Повышение концентрации гидроксиламин солянокислого (пример е) затрудняет формирование пленки на подложке.

Таким образом, заявляемый раствор для гидрохимического осаждения позволяет в одну технологическую стадию получать пленки сульфида индия(III), толщина которых значительно превышает слои, осаждаемые по прототипу.

Формула изобретения

Раствор для гидрохимического осаждения полупроводниковых пленок сульфида индия(III), содержащий соль индия(III), винную кислоту и тиоацетамид, отличающийся тем, что раствор дополнительно содержит гидроксиламин солянокислый при следующих концентрациях реагентов, моль/л:

соль индия(III)	0,01-0,2
тиоацетамид	0,01-0,5
винная кислота	0,005-0,2
гидроксиламин солянокислый	0,005-0,15