

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-187732

(P2011-187732A)

(43) 公開日 平成23年9月22日(2011.9.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/28 (2006.01)	HO 1 L 21/28 3 O 1 B	4 M 1 O 4
HO 1 L 31/04 (2006.01)	HO 1 L 21/28 3 O 1 S	5 F O 5 1
	HO 1 L 31/04 E	5 F 1 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2010-52158 (P2010-52158)</p> <p>(22) 出願日 平成22年3月9日 (2010.3.9)</p> <p>特許法第30条第1項適用申請有り (刊行物) 発行者名 社団法人応用物理学会 刊行物名 2010年春季第57回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 発行年月日 2010年3月3日</p>	<p>(71) 出願人 504237050 独立行政法人国立高等専門学校機構 東京都八王子市東浅川町701番2</p> <p>(71) 出願人 504180239 国立大学法人信州大学 長野県松本市旭三丁目1番1号</p> <p>(74) 代理人 100100055 弁理士 三枝 弘明</p> <p>(72) 発明者 百瀬 成空 長野県長野市大字徳間716番地 独立行政法人国立高等専門学校機構長野工業高等専門学校内</p> <p>(72) 発明者 橋本 佳男 長野県長野市若里4丁目17番1号 国立大学法人信州大学工学部内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

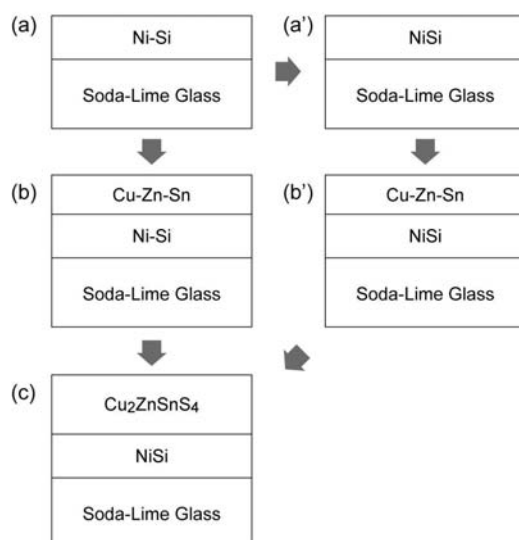
(54) 【発明の名称】 硫化物薄膜デバイス及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 太陽電池や発光ダイオードなどの半導体素子に多元系硫化物薄膜を用いる際に好適な電気伝導性・強度を有する裏面電極材料及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 珪化合物となる金属化学種を同時にスパッタ堆積し、さらに硫化化合物となる金属化学種またはこれらの硫化物を堆積し、これを硫黄雰囲気下にて加熱することにより基材表面に金属珪化物と硫化物の積層薄膜を同時に固定化させる。あるいは、珪化合物となる金属化学種を同時にスパッタ堆積し、これを熱処理することで金属珪化物薄膜を基材表面に固定化し、この表面に硫化物薄膜を固定化させる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板と、該基板上に形成された金属シリサイドよりなる電極層と、該電極層上に形成された硫化物層とを有することを特徴とする硫化物薄膜デバイス。

【請求項 2】

前記金属シリサイドはニッケルシリサイドであることを特徴とする請求項 1 に記載の硫化物薄膜デバイス。

【請求項 3】

前記電極層が裏面電極を構成し、前記硫化物層を光吸収層とする太陽電池を構成することを特徴とする硫化物薄膜デバイス。

10

【請求項 4】

基板上に金属とシリコンの混合膜が形成される第 1 工程と、
前記混合膜上に基材層が形成される第 2 工程と、
加熱環境下において前記基材層が硫化されて硫化物層が形成されると同時に前記混合膜が加熱されて金属シリサイドよりなる電極層に変成される第 3 工程と、
を具備することを特徴とする硫化物薄膜デバイスの製造方法。

【請求項 5】

基板上に金属シリサイドよりなる電極層が形成される第 1 工程と、
前記電極層上に基材層が形成される第 2 工程と、
加熱環境下で前記基材層が硫化されて硫化物層が形成される第 3 工程と、
を具備することを特徴とする硫化物薄膜デバイスの製造方法。

20

【請求項 6】

前記第 1 工程は、前記基板上に金属とシリコンの混合膜が形成される第 1 段階と、前記混合膜が加熱されて金属シリサイドよりなる電極層に変成される第 2 段階と、を有することを特徴とする請求項 5 に記載の硫化物薄膜デバイスの製造方法。

【請求項 7】

前記金属はニッケルであり、前記電極層はニッケルシリサイドよりなることを特徴とする請求項 4 乃至 6 のいずれか一項に記載の硫化物薄膜デバイスの製造方法。

【請求項 8】

前記電極層が裏面電極を構成し、前記硫化物層を光吸収層とする太陽電池を構成することを特徴とする請求項 4 乃至 7 のいずれか一項に記載の硫化物薄膜デバイスの製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は硫化物薄膜デバイス及びその製造方法に係り、特に、薄膜太陽電池光吸収層用硫化物薄膜（多元系硫化物薄膜）を製造する場合に好適な裏面電極およびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、環境汚染、地球温暖化、化石燃料の枯渇といった問題から、石油代替エネルギーとして太陽電池への要請が強くなってきている。また、現在主流である結晶シリコン系太陽電池に代わる太陽電池材料として、化合物半導体が注目されている。なかでも $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ 系薄膜太陽電池が高効率薄膜太陽電池の実現に近いとされているが、稀少材料である In、猛毒である Se を含んでいる。そのため、その構成元素がいずれも地殻に豊富に存在し、無毒で安価な Cu_2ZnSnS_4 薄膜太陽電池が注目されている。

40

【0003】

これら硫化物薄膜太陽電池の裏面電極材には、これまでモリブデンなどの金属あるいはそれらの薄膜が利用されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 4 】

【特許文献1】特開2006-210424（銅インジウムガリウムの硫化物薄膜太陽電池）

【特許文献2】特開2007-269589（硫化物薄膜の製造方法）

【非特許文献】

【 0 0 0 5 】

【非特許文献1】Hideaki Araki, Aya Mikaduki, Yuki Kubo, Tatsuhiko Sato, Kazuo Jimbo, Win Shwe Maw, Hironori Katagiri, Makoto Yamazaki, Koichiro Oishi and Akiko Takeuchi, 'Preparation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by sulfurization of stacked metallic layers', Thin Solid Films, Volume 517, Issue 4, 31 December 2008, Pages 1457-1460. 10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

従来、裏面電極材料には、高融点でかつ硫化物との良好なオーム性接触が得られる材料（モリブデン、プラチナなど）のうち、プラチナより硫化物との密着性が落ちるものの、廉価で実用性のあるモリブデンが使用されてきた。ただし、モリブデンは硫化物薄膜の製造工程の一である硫化処理中にて硫化物（MoS₂等）に変化する場合があります、その場合には導電性、強度に問題が生じるため、電極層の硫化の問題を解決する手段が望まれている。 20

【 0 0 0 7 】

本発明は、太陽電池や発光ダイオードなどの半導体素子に多元系硫化物薄膜を用いる際に好適な電気伝導性・強度を有する裏面電極材料及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明の硫化物薄膜デバイスは、基板と、該基板上に形成された金属シリサイドよりなる電極層と、該電極層上に形成された硫化物層とを有することを特徴とする。金属シリサイドは、いずれも硫化反応に必要な温度では安定であり、硫化工程による影響、例えば、加熱による強度劣化や導電性の低下などの影響を受けにくい。ここで、金属珪化物のうち、ニッケルシリサイドは、上記の安定性に加えて、導電性が高いとともに硫化工程の加熱温度でニッケルのシリサイド化が可能である点で好ましい。 30

【 0 0 0 9 】

次に、本発明の硫化物薄膜デバイスの製造方法は、基板上に金属とシリコンの混合膜が形成される第1工程と、前記混合膜上に基材層が形成される第2工程と、加熱環境下において前記基材層が硫化されて硫化物層が形成されると同時に前記混合膜が加熱されて金属シリサイドよりなる電極層に変成される第3工程と、を具備することを特徴とする。この製造方法によれば、第1工程で形成された混合膜が第3工程の硫化プロセスの加熱環境下で同時に金属シリサイドに変成されるので、効率的にデバイスを製造することが可能になる。特に、第1工程において珪化合物となる金属化学種を同時にスパッタ堆積し、さらに第2工程において硫化化合物となる金属化学種またはこれらの硫化物を堆積し、これを第3工程において硫黄雰囲気下にて加熱することにより基材表面に金属珪化物と硫化物の積層薄膜を同時に固定化させることが好ましい。 40

【 0 0 1 0 】

また、本発明の硫化物薄膜デバイスの製造方法は、基板上に金属シリサイドよりなる電極層が形成される第1工程と、前記電極層上に基材層が形成される第2工程と、加熱環境下で前記基材層が硫化されて硫化物層が形成される第3工程と、を具備することを特徴とする。この製造方法では、金属シリサイドよりなる電極層が第3工程の加熱環境下の硫化プロセスにおいても安定であるため、電極層の劣化、導電性の低下などが抑制されるという効果が得られる。この場合に、上記第1工程は、基板上に金属とシリコンの混合膜が形 50

成される第1段階と、この混合膜が加熱されて金属シリサイドよりなる電極層に変成される第2段階とを有する場合がある。特に、第1工程の第1段階において珪化合物となる金属化学種を同時にスパッタ堆積し、これを第2段階において熱処理することで金属珪化物薄膜を基材表面に固定化し、この表面に第2工程及び第3工程において硫化物薄膜を固定化させることが好ましい。

【0011】

また、前記硫化物層（硫化物薄膜）が少なくとも銅、亜鉛及び錫を含む場合がある。特に、前記硫化物が Cu_2ZnSnS_4 である場合がある。

【0012】

また、スパッタリング法による薄膜の形成工程（第1工程及び第2工程）については、複数の化学種のうちの一種のターゲット基材上に他種のターゲット材を貼り付けることで複数の金属化学種が全て表面に露出するように構成したターゲットを用いることが好ましい。また、マグネトロンスパッタリング法を用いる場合には、共通の中心点周りに複数の金属化学種がそれぞれ扇形上に露出してなるターゲットを使用することが望ましい。

10

【0013】

また、本発明の硫化物薄膜デバイス及びその製造方法として太陽電池及びその製造方法を構成する場合がある。すなわち、上記のような硫化物薄膜デバイスとしては、上記電極層が裏面電極を構成し、前記硫化物層が化合物系の光吸収層を構成する太陽電池を構成するものが挙げられる。なお、このような化合物系の太陽電池としては、上記硫化物層上に界面層が形成され、この界面層上にさらに窓層及び/又は表面電極が構成されたものが知られている。

20

【発明の効果】

【0014】

本発明により、下記の利点を得ることができる。

金属珪化物は化学的に安定であり、金属と比べ硫化中の硫黄の侵食に対して強い耐性を持つ。したがって、硫化処理中の加熱により硫化物薄膜と同時に金属珪化物裏面電極層を作製することが可能である。しかも、モリブデン等に劣るものの金属珪化物、特にニッケルシリサイドは熱処理条件により良好な導電性を持つ。このため、高性能な硫化物薄膜デバイスを効率的に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

30

【0015】

【図1】本実施例の下部電極層上に Cu_2ZnSnS_4 光吸収層を形成する製造方法のフロー図である。

【図2】本実施例にてSi-Ni混合薄膜を同時蒸着するための、シリコン-ニッケル混合スパッタターゲットの概略図である。

【図3】本実施例にてスパッタ堆積したNiSiあるいはNi-Siプリカーサの加熱処理およびCu-Zn-Snプリカーサの流化処理を同時に実施する際の、硬質ガラス管の形状および試料の配置を示した概略図である。

【図4】真空下、および硫黄雰囲気下にてMoおよびSi-Ni混合薄膜を加熱処理した場合の電気伝導性の変化を示した図である。

40

【図5】真空下、および硫黄雰囲気下にてMoおよびNiSiを加熱処理した場合のX線回折スペクトルの図である。

【図6】本実施例にて製造した Cu_2ZnSnS_4 /NiSi積層構造の断面像の拡大写真である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下に、好適と考える本発明の実施形態（発明をどのように実施するか）を説明する。本実施形態の硫化物薄膜デバイスは、基板上に電極層と硫化物層を順次に形成した構造を備えている。電極層は金属シリサイドよりなり、ニッケル、モリブデンをはじめ珪化物を形成できる金属化学種とシリコンにより構成される。具体例としてはニッケルシリサイド

50

、モリブデンシリサイド、タングステンシリサイド、チタンシリサイドなどが挙げられる。金属シリサイド（金属珪化物）は、高い融点を有するなど、高温でも化学的に安定で、特に本発明において必要とされる硫化プロセスにより変成しにくいとともに、電極として好適な導電性を有している。また、硫化物層としては、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ （CZTS）、 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{S}_2$ （CIGS）、 CuInS_2 （CIS）などのSを含む化合物、特に化合物半導体が挙げられる。このような例示された硫化物はいずれも太陽電池の光吸収層として用いることができ、しかも、毒性が低いなど取り扱いや製品化が容易で、入手もしやすく安価である。したがって、このような硫化物層を備えた硫化物薄膜デバイスは太陽電池を構成する場合に好適である。

【0017】

次に、本実施形態の硫化物薄膜デバイスの製造方法の実施形態の一例を以下に説明する。本実施形態の第1の製造方法は、基板上に金属とシリコンの混合膜が形成される第1工程と、前記混合膜上に基材層が形成される第2工程と、加熱環境下において前記基材層が硫化されて硫化物層が形成されると同時に前記混合膜が加熱されて金属シリサイドよりなる電極層に変成される第3工程と、を具備する。

【0018】

第1工程では、金属（ニッケル）とシリコンを同時にスパッタリング法により堆積させて混合膜を形成する。ここでは金属としてニッケルを用いる。ニッケル、シリコンを同時にスパッタするにあたり、その組成比が問題となる。スパッタターゲットにニッケル-シリコン合金ターゲットを用いた場合、スパッタ膜の組成比の調整が不可能であり、組成を調整したい場合は、改めて合金ターゲットを作成する必要がある。また、この合金ターゲットの作成を依頼するにあたり、単元素金属の場合と比べ、非常に高いコストが生じる。この点、本発明ではニッケルあるいはシリコンのターゲットの上に残りの材料板を貼り合わせることで2元同時蒸着を実現しており、組成比の調整が必要な際には、これら2元素の面積比、つまり貼り付ける材料板の面積を調整することで実現できる。なお、この方法は他種の金属珪化物薄膜を製造するための金属とシリコンを組み合わせたスパッタリングや、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜を製造するための第2工程における銅・亜鉛・錫を組み合わせたスパッタリングなどにも応用ができる。

【0019】

他方、合金をシリサイド化させるにあたっては、酸化を防ぐため無酸素雰囲気下での熱処理が必要となる。この点本発明では、真空ポンプでガラス管を真空状態にしておき、バーナーを用いてガラス管壁を溶接することで、酸素が除去された閉空間の実現が可能となる。もっとも、真空チャンバーなどで閉空間を実質的に構成しても構わない。このとき、閉空間内に硫黄粉末を封入しておくことで、加熱時に硫黄は蒸気となり、硫黄雰囲気下での加熱処理が可能となるが、ニッケル-シリコン合金膜上に銅・亜鉛・錫合金膜を堆積した基板材を硫黄雰囲気下にて加熱処理することで、基板材上に金属珪化物薄膜と $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜が積層された構造を製造することが可能である（第3工程）。

【0020】

これまではモリブデン等の金属裏面電極層が加熱処理中に硫化されることで、導電性や強度の低下といった問題が生じていたため、硫化温度や時間、硫黄蒸気の圧力を抑える必要があった。この点本発明では、化学的に安定な珪化物を電極に用いるため、硫化による異相の形成、導電率や強度の低下を大幅に抑えることが可能となる。

【0021】

以上の製法にて膜形成を実行するにあたり、基板にはカーバイド研磨剤などによる研磨処理を施す。これにより基板表面に刻まれた微細な傷は、その上に形成する薄膜の密着性を大きく向上させる。

【0022】

本実施形態の製造方法（薄膜太陽電池の製造方法）では、第3工程において基板材（基板）に金属珪化物電極膜（電極層）と $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜（硫化物層）を同時に形成する。すなわち、第1工程で形成した混合膜と、第2工程において形成した基材層を第3

10

20

30

40

50

工程において加熱環境下に配置し、混合膜を加熱することで金属シリサイド（ニッケルシリサイド）よりなる電極層に変成させると同時に基材層を硫化させて硫化物層を形成する。

【0023】

また、上記第1の製造方法とは別の第2の製造方法は、基板上に金属シリサイドよりなる電極層が形成される第1工程と、前記電極層上に基材層が形成される第2工程と、加熱環境下で前記基材層が硫化されて硫化物層が形成される第3工程と、を具備する。ここで、上記第1工程は、基板上に金属とシリコンの混合膜が形成される第1段階と、この混合膜が加熱されて金属シリサイドよりなる電極層に変成される第2段階とを有する。

【0024】

この方法では、第1工程において基板上に金属シリサイドよりなる電極層が形成されるが、この電極層は、例えば、上述のスパッタリング法を用いて第1段階において金属（ニッケル）とシリコンの混合膜として構成され、その後、第2段階において加熱処理により金属シリサイド（ニッケルシリサイド）よりなる電極層に変成される。

【0025】

硫化物薄膜デバイス及びその製造方法の一態様としては、薄膜太陽電池及びその製造方法を構成する場合がある。この場合には、基板上的金属珪化物電極膜（電極層）とその上の Cu_2ZnSnS_4 薄膜（硫化物層）を設けた上で、さらにこの上へ、界面層と窓層を積層させ、その上に上部電極（表面電極）を付ければよい。例えば、p型 Cu_2ZnSnS_4 層等の硫化物層の上へ溶液成長法にてn型CdS層等の界面層、バッファ層を成長させ、さらにその上へマグネトロンスパッタ法にて In_2O_3 等の窓層若しくは表面電極を堆積することで、金属シリサイドよりなる電極層を裏面電極とし、 Cu_2ZnSnS_4 等の硫化物層を光吸収層とした薄膜太陽電池構造が構成される。なお薄膜太陽電池を製造する際の基板は、 Cu_2ZnSnS_4 等の硫化物層や窓層若しくは表面電極を成長させる温度に耐えられる材料であればよく、たとえば安価なガラス板などが想定される。

【0026】

（実施例）

本発明の具体的な実施例について図面に基づいて説明する。金属珪化物薄膜および硫化物薄膜との積層構造の製造方法を次に説明する。製造は手順にしたがって上から順に行なう。なお、製造のフローチャートを図1に示す。

【0027】

（1）図2に示すように、シリコンの円板状スパッタターゲットに、扇形に切り分けたニッケルの金属板をターゲットの中心と一致するように貼り合わせ、2元同時蒸着用のターゲットとする。このとき、金属板の固定には通常導電性塗料を用いるが、ニッケルは磁性材料であるため、マグネトロンスパッタ装置下部に設置された永久磁石の磁力を利用して固定してもよい。マグネトロンスパッタ法の場合、ターゲットと同じ中心をもつリング状の部位が集中的にスパッタされ、このリングの径はスパッタ条件により変化する。しかし金属板を図2のように貼り付けることで、リングの径が変化しても、リング部における各材料の角度比は一定であるため、この径の変化による組成比の変化を抑えることができる。なお本実施例においては、ニッケルとシリコンの組成比をそれぞれ50%とするよう

【0028】

（2）このターゲットを1元蒸着用RFマグネトロンスパッタ装置（アルバックRF S-200、製品名、製品番号）に装着し、基板にニッケル-シリコンの2元混合膜を1ミクロン程度堆積する。このとき、膜の付着強度を高めるため、ターゲットと基板貼付け台との間隔は40mmと近くし、スパッタ出力は150Wと大きくしている。また、Arスパッタガス圧が高い場合、スパッタは盛んに行なわれるもののガス分子によってスパッタされた金属分子の基板への到達を妨げるため、スパッタガス圧は放電が持続する限界に近い0.3~0.5Paとしている。以上の条件でスパッタを実施すると、60nm/min程度の堆積速度で混合膜が製膜される。なお、基板にはソーダライムガラスを使用して

10

20

30

40

50

おり、基板洗浄前にあらかじめカーバイド研磨剤による研磨処理を施す。これにより基板表面に刻まれる微細な傷は、(3)以降で形成する薄膜の密着性を大きく向上させる。

【0029】

(3)(2)で得た薄膜試料(図1(a))の上に、同様の製法にて銅-亜鉛-錫薄膜を同時に堆積し(図1(b))、これを純硫黄の粉末とともに硬質ガラス管内に真空封入する。酸素を十分に除去できていない場合、熱処理中に酸化物が生成されてしまう。このとき、ガラス管の形状は図3に示すとおりとする。溶接中の硫黄の蒸発を避けるため、溶接する封止部11にもっとも遠い閉鎖された先端部7に硫黄の粉末を配置する。また、粉末と試料とが接触しないように、上記封止部11と先端部7の間の中間部8に試料を配置する。このとき、先端部7と中間部8の間に「くびれ」を作っておくと、試料が先端部7に落ちることを防ぐことができる。封止部11にはガラス管と同材料で作られたロケット(封止材)4を挿入し、ガラス管5及びキャップ6が装着された開口部10を図示しない真空排気装置に接続した状態で、ロケット4と封止部11とをバーナー9により溶接する。このとき、図の12に示すようにガラス管5を軸線周りに回転させながら封止作業を行う。なお硫黄粉末は、 Cu_2ZnSnS_4 へ成長させるのに必要十分な量をガラス管に導入しておく必要があり、硫黄の量が不足する場合には硫化が不十分となる(硫化後の膜中における硫黄の組成比が著しく低くなる)。本実施例では、 $1cm^2$ の基板に $1\mu m$ の銅-亜鉛-錫薄膜(基材層)を堆積した試料を5枚同一管内にて硫化するときの硫黄粉末の量を約2~3mgとした。

10

【0030】

(4)(3)を赤外線集光炉に導入し、加熱処理を行なう。現状では加熱温度は500~570、加熱時間は5分以上にて Cu_2ZnSnS_4 結晶およびNiSi結晶(ニッケルシリサイド)の成長を確認している。また、加熱時間が60分以内であれば問題が生じないことも確認している。なお、図3の先端部7から封止部11の間に低温な領域があると、蒸発した硫黄が低温部に偏積してしまうため、全体を均等に加熱する必要がある。

20

【0031】

本硫化法にてMo薄膜、ならびにNi-Si合金膜を硫化する前後における、抵抗率の変化を図4に示した。Mo薄膜は硫化後に大幅に抵抗率が上昇しており、その上昇幅は硫化の時間に対応していることがわかる。硫化後のMo膜は桃色や青色に変色しており、ピンセットでこする程度で容易に剥がれる程に強度は低下していた。これに対し、Ni-Si合金膜は20分硫化後には一旦抵抗率が低下している。これはNi-Si合金が良好な導電性を持つ金属珪化物相に転位したためと考えられ、その抵抗率は $9\sim 12\times 10^{-5}cm$ であった。60分硫化した場合でも抵抗率の上昇はほとんど見られず、硫化前後におけるNi-Si膜の色や強度に変化はなかった。

30

【0032】

製造した Cu_2ZnSnS_4 /NiSi積層薄膜(図1(c))のX線回折を次に説明する。測定には理学電気mini-flex(製品名)を用いた。結果を図示すると図5が得られた。この図から製造した薄膜のX線回折が示すピークはいずれも Cu_2ZnSnS_4 あるいはNiSiに帰属していることがわかり、得られた膜が Cu_2ZnSnS_4 およびNiSiであることがわかる。

40

【0033】

ただし、Ni-Si合金膜とCu-Zn-Sn混合膜を同時に加熱処理するとき、温度を550以上、時間を30分以上とした際には、SiとCu-Zn-Snが反応し、異相(Cu_2ZnSiS_4 など)が形成される場合がある。このような条件で加熱することが必要な場合、かつ形成される異相がデバイスを構成するにあたり好ましくない場合には、上述の第2の製造方法に示すように、一度Ni-Si合金(混合膜)を真空中にて加熱してシリサイド(NiSi)化させたのちに(図1(a))、Cu-Zn-Sn混合膜を堆積して(図1(b))加熱処理することで、異相の生成を抑えることができる。このように、第2の製造方法では、金属シリサイドよりなる電極層を形成してから硫化プロセスを実施することにより、Siと基材層との反応を防止できるという利点もある。

50

【0034】

なお、ニッケルの珪化物のうち、NiSi相は熱的に不安定と言われているが、750以下の温度下においては安定であるとの報告もあり、本実施形態のようにCu₂ZnSnS₄を成長させる温度領域においては図4が示しているとおりNiSiを使用することに問題は無い。すなわち、第1の製造方法及び第2の製造方法においては、混合膜がNiとSiの合金若しくは電極層がニッケルシリサイドであることにより、上述の硫化プロセス温度でも安定性に全く問題がないことがわかる。ここで、上記混合膜、電極層の形成時には基本的にNiとSiの原子組成が1:1になるように形成したが、実際にはNi組成が48~54atom%内であればらついても、NiSi相以外の相は確認されず、良好な上述の硫化プロセス温度領域における安定性と電極としての良好な導電性を有していた。ただし、ニッケルシリサイドとしてはNiSi相に限らず、Ni₂Si相、NiSi₂相、Ni₃Si相なども安定性や導電性を備えているため、硫化物薄膜デバイスの種類や用途に応じて用いることが可能である。

10

【0035】

硫化処理後のCu₂ZnSnS₄/NiSi積層薄膜の断面図を次に説明する。撮影には走査型電子顕微鏡KEYENCE VE-7800(製品名、製品番号)を用いた。結果を図示すると図6が得られた。この図から全体にわたってほぼ均一な厚さで各層が堆積され、また良好な密着性を保ちながら積層していることがわかる。

【0036】

本実施形態において説明した上述の製造方法では、成膜プロセスとして複数の蒸着源を装着できる大型・高価なスパッタ装置を必要とせず、1元蒸着用スパッタ装置での金属・シリコン混合膜の形成が可能である。また、硫化プロセスについても上述の方法では閉空間内において硫黄蒸気を用いる簡易な方法で行うことができる。

20

【0037】

本実施形態により、下記の利点を得ることができる。

金属珪化物は化学的に安定であり、金属と比べ硫化中の硫黄の侵食に対して強い耐性を持つ。したがって、硫化処理中の加熱により硫化物薄膜と同時に金属珪化物裏面電極層を作製することが可能である。

しかも、モリブデン等に劣るものの金属珪化物、特にニッケルシリサイドは熱処理条件により良好な導電性を持つ。

30

また、各金属材料を順番ではなく同時に堆積できるため、1度のスパッタ操作のみで目的の混合膜を得ることができ、迅速・簡便である。さらに積層膜では懸念される膜中の組成ムラが生じない。

以上のように、本実施形態により簡易迅速かつ低廉な薄膜堆積プロセスにより硫化物薄膜を用いた電子デバイス用の裏面電極層を製造することができる。

【0038】

尚、本発明は、本実施形態に限られるものではなく、各構成要件の具体的構成は適宜設計し得るものである。

【符号の説明】

【0039】

- 1 シリコンまたはニッケルのスパッタターゲット
- 2 シリコン、ニッケルのうち1以外の金属種の板
- 3 ガラス製のアンブル
- 4 ガラス製のロケット
- 5 排気用のガラス管
- 6 キャップ
- 7 先端部(硫黄粉末)
- 8 試料(銅亜鉛錫薄膜(基材層)を堆積したガラス板)
- 9 バーナー
- 10 開口部(真空排気)

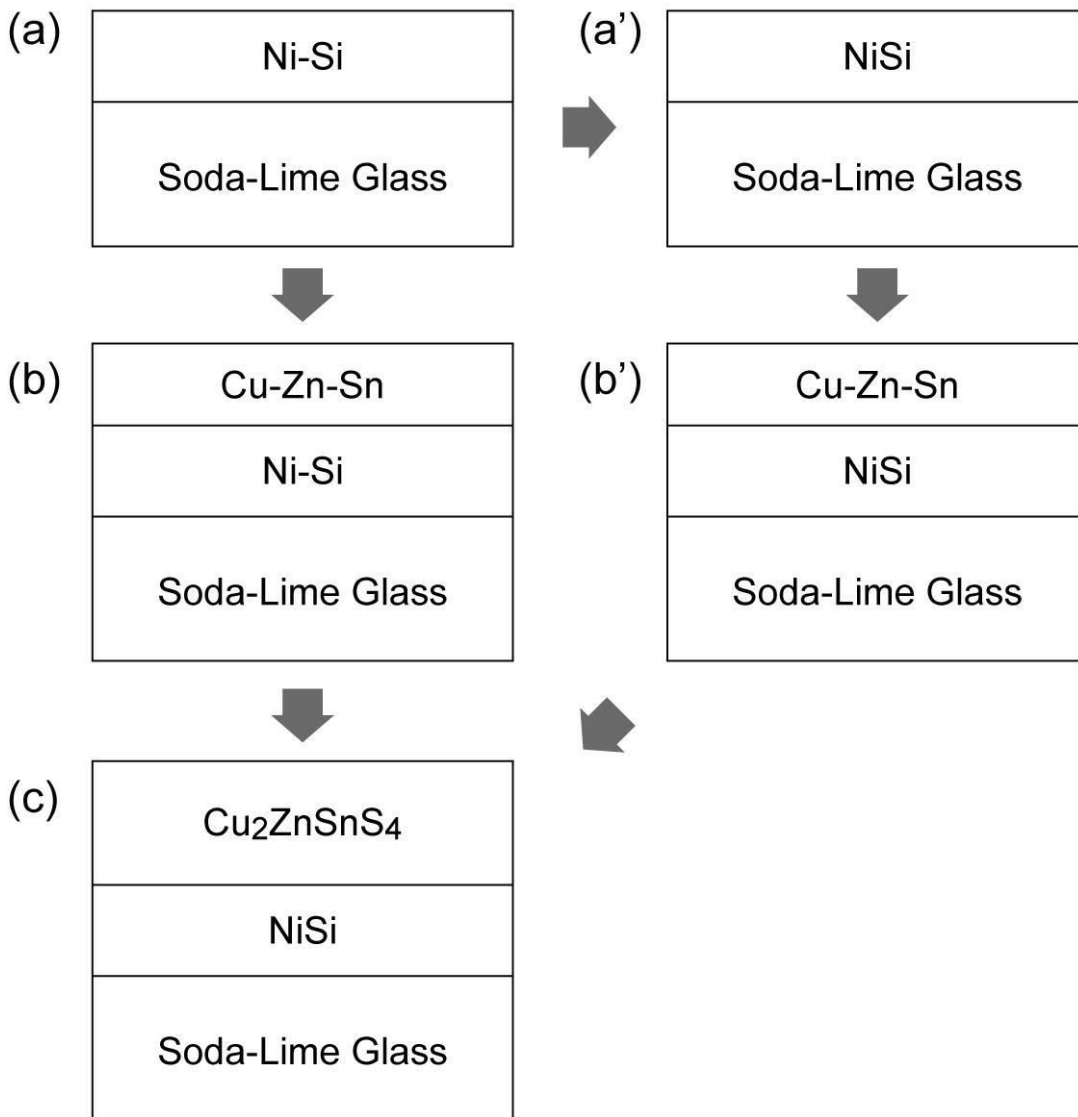
40

50

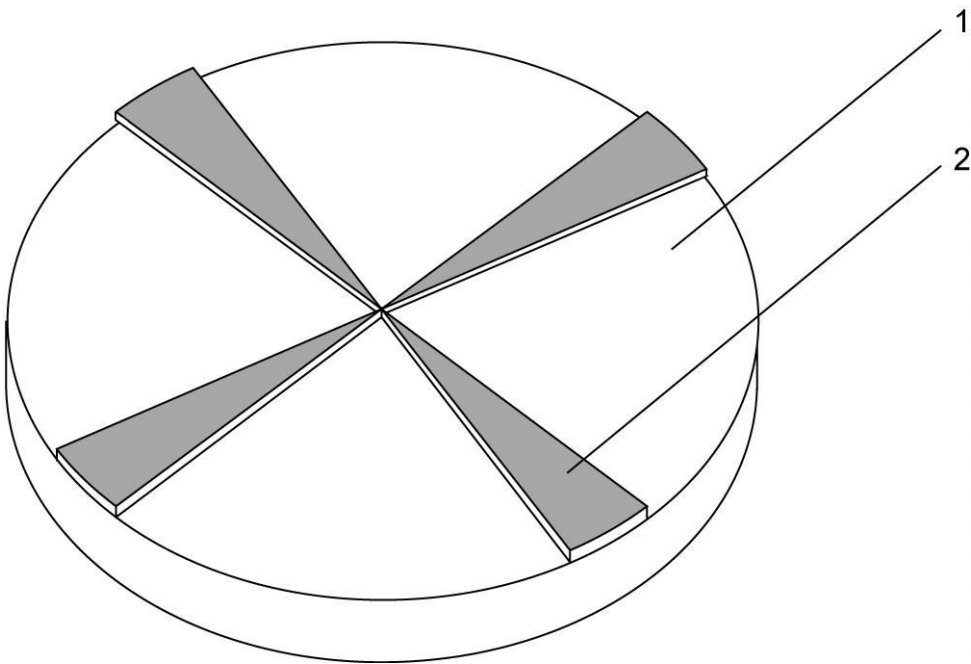
1 1 封止部

1 2 封止部 1 1 の封止作業中、均等に溶接するため 3 を回転させる操作

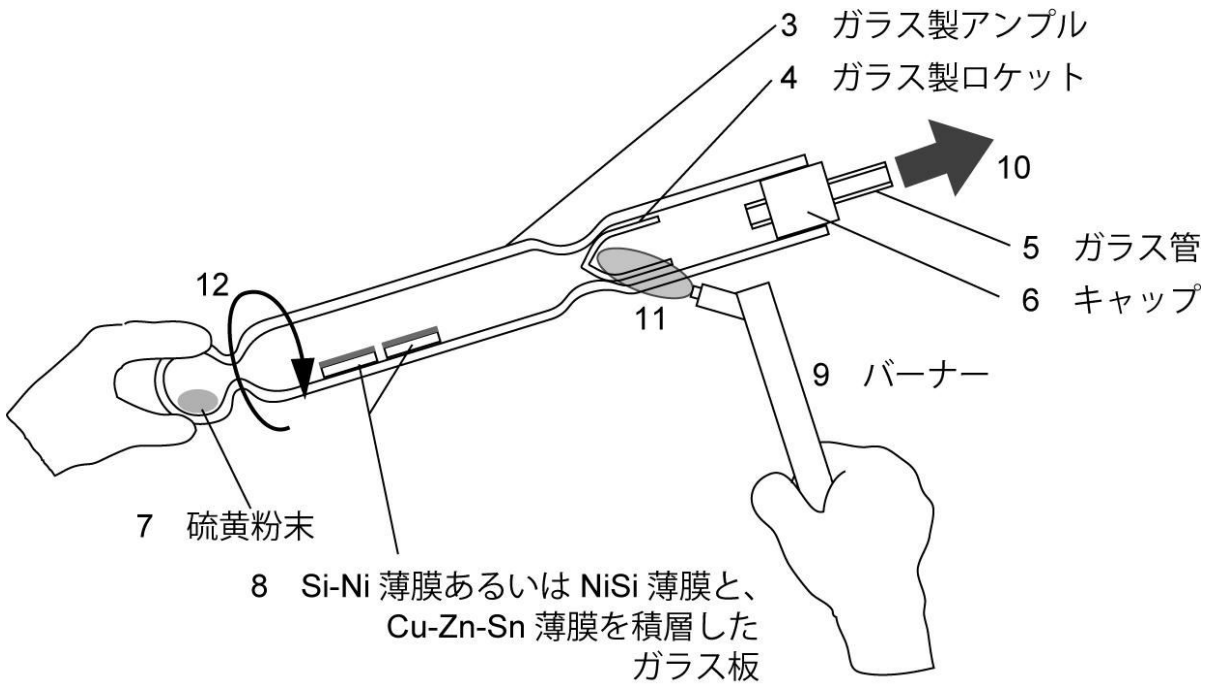
【 図 1 】



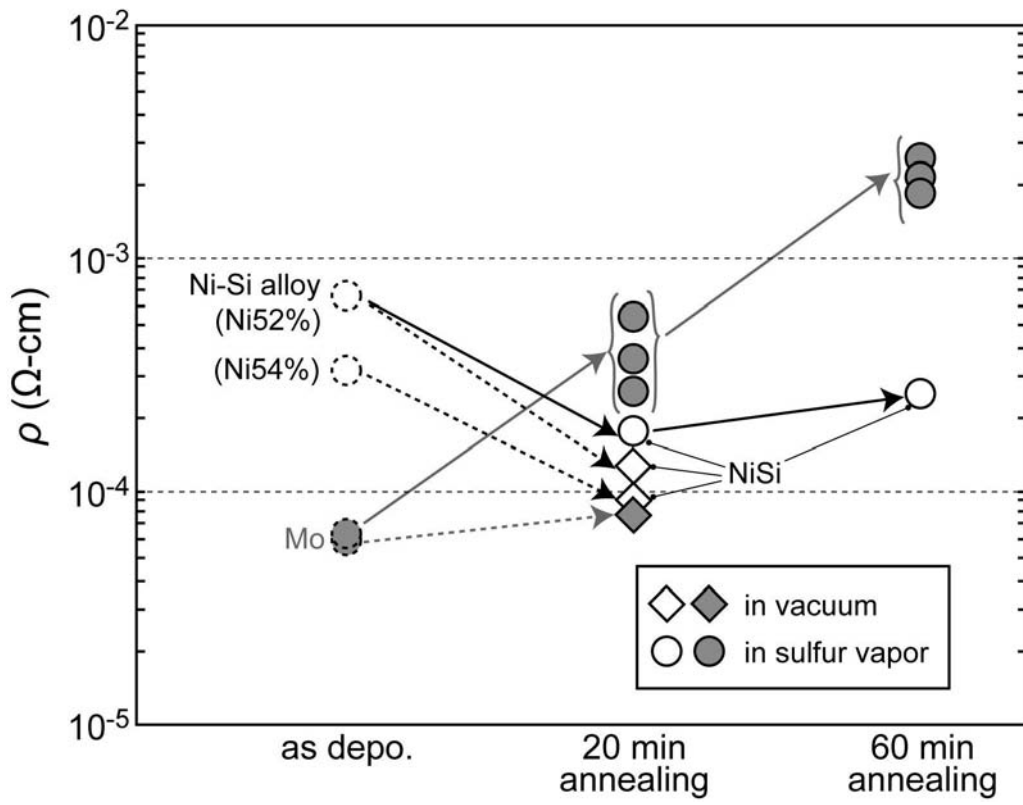
【図2】



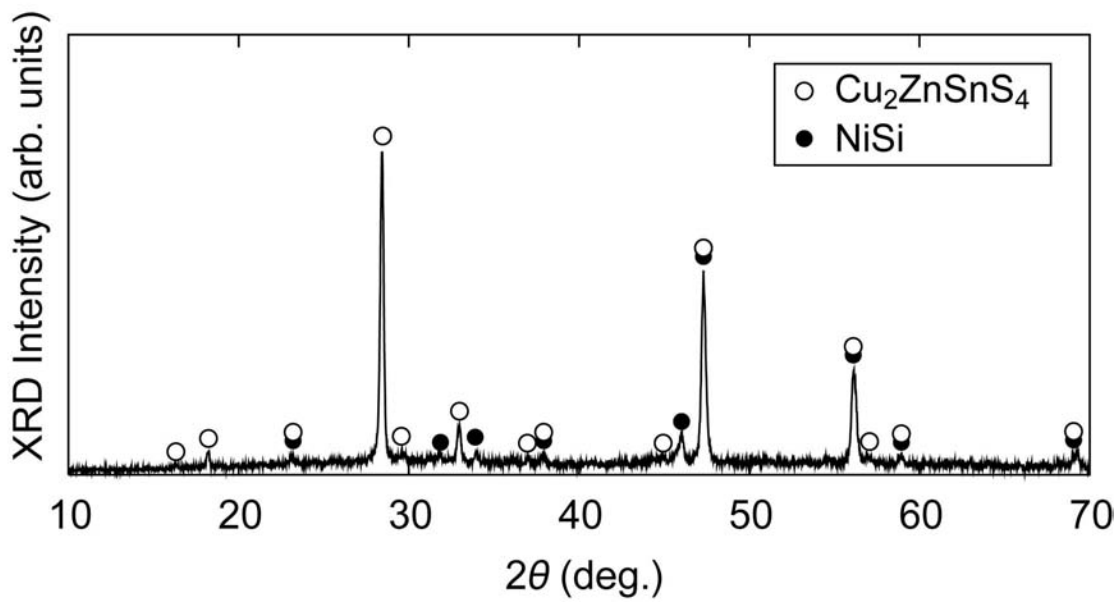
【図3】



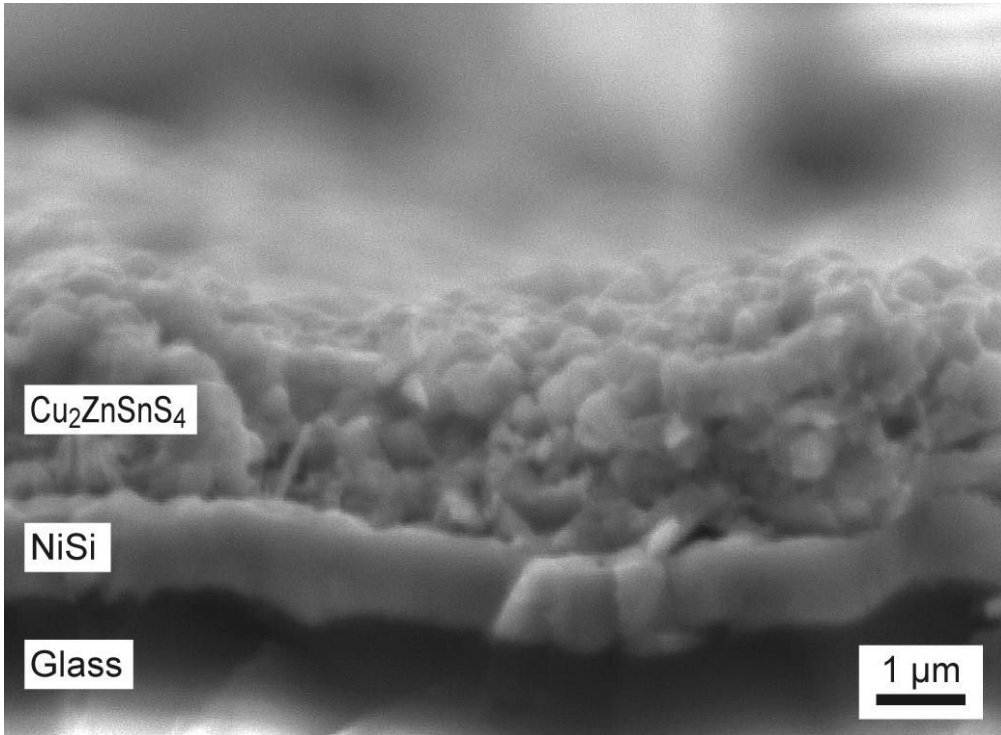
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4M104 AA03 AA09 BB21 CC01 DD02 DD78 DD84 FF02 GG04
5F051 AA10 CB15 CB27 FA06 FA15 FA24 GA03
5F151 AA10 CB15 CB27 FA06 FA15 FA24 GA03