

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 5 月 8 日(08.05.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/069652 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) *H01L 31/06* (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/079841
- (22) 国際出願日: 2013 年 11 月 5 日(05.11.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-243471 2012 年 11 月 5 日(05.11.2012) JP
- (71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目 3 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 張 守斌(ZHANG Shoubin); 〒6691339 兵庫県三田市テクノパーク 1 2 - 6 三菱マテリアル株式会社 三田工場内 Hyogo (JP). 梅本 啓太(UMEMOTO Keita); 〒6691339 兵庫県三田市テクノパーク 1 2 - 6 三菱マテリアル株式会社 三田工場内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SPUTTERING TARGET AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: スパッタリングターゲット及びその製造方法

(57) Abstract: Provided is a Cu-In-Ga-Se alloy sputtering target used when forming a CIGS film for forming a light-absorbing layer for a solar cell having a high photoelectric conversion efficiency. Said sputtering target is a sintered body consisting primarily of copper, indium, gallium, and selenium, with the remainder comprising unavoidable impurities, and the atomic ratio of selenium (Se/(Se+Cu+In+Ga)) in the base material for said sintered body is between 50.1% and 60%, inclusive.

(57) 要約: 高い光電変換効率を有する太陽電池の光吸収層を形成するための C I G S 膜を形成するときに使用する C u - I n - G a - S e 合金によるスパッタリングターゲットを提供する。このスパッタリングターゲットは、主成分として、C u、I n、G a 及び S e を含有し、残部: 不可避不純物からなる成分組成を有する焼結体であって、該焼結体の素地中における S e は、S e / (S e + C u + I n + G a) の原子比で、50.1~60%含有している。



WO 2014/069652 A1

明 細 書

発明の名称：スパッタリングターゲット及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、薄膜を形成、特に、高い光電変換効率を有する太陽電池の光吸収層を形成するためのものであり、 Cu-In-Ga-Se 合金膜を形成するときに使用するスパッタリングターゲット及びその製造方法に関するものである。

本願は、2012年11月5日に、日本に出願された特願2012-243471号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、化合物半導体による薄膜太陽電池が実用に供せられるようになり、この化合物半導体による薄膜太陽電池は、ソーダライムガラス基板の上にプラス電極となる Mo 電極層を形成し、この Mo 電極層の上に $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 化合物膜（以下、 CIGS 膜とも称す）からなる光吸収層が形成され、この光吸収層の上に ZnS 、 CdS などからなるバッファ層が形成され、このバッファ層の上にマイナス電極となる透明電極層が形成された基本構造を有している。

[0003] 上記光吸収層の形成方法として、蒸着法により成膜する方法が知られており、この方法により得られた光吸収層は高いエネルギー変換効率を得られるものの、基板の大型化に伴い蒸着法による成膜においては、膜厚の面内分布の均一性が未だ十分とはいえない。そのために、スパッタ法によって光吸収層を形成する方法が提案されている。

[0004] 光電変換効率の高い CIGS 膜の組成は、 $\text{Cu}_y(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ であることが知られている。ここで、複数の蒸着プロセスを用いた蒸着工法によって、目的とする $\text{Cu}_y(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ を成膜することが提案されている（例えば、特許文献1を参照）。また、この他に、スパッタリング法により成膜する方法として、まず、 Cu-Ga 二元合金を用いたスパッタリ

ングターゲットを使用してスパッタによりCu-Ga膜を成膜し、このCu-Ga膜の上にInターゲットを使用してスパッタすることによりIn膜を成膜し、得られたIn膜及びCu-Ga二元系合金膜からなる積層膜をSe雰囲気中で熱処理してCIGS膜を形成する方法（いわゆる、セレン化法）が提案されている（例えば、特許文献2を参照）。

[0005] また、上記CIGS膜の成膜方法では、Inターゲット及びCu-Ga二元合金ターゲットの2枚のスパッタリングターゲットを使用し、さらに、Se雰囲気中で熱処理するための熱処理炉及び積層膜を熱処理炉に搬送する工程を必要とするなど多くの装置及び工程を必要とすることから、コストの削減は難しかった。そこで、Cu-In-Ga-Se合金スパッタリングターゲットを作製し、このターゲットを用いて1回のスパッタリングによりCIGS膜の成膜しようとする試みがなされている。（例えば、特許文献3、4を参照）。

[0006] 一方、CIGS膜からなる光吸収層の発電効率を向上させるため、この光吸収層へのNa、Sb、Bi、Al等の添加が要求されている。例えば、Naを添加する場合、太陽電池の成膜用基板となる青板ガラスよりNaをCIGS膜中へ拡散させることが提案されている（例えば、特許文献5、非特許文献1を参照）。この提案では、膜中のNa含有量が0.1%程度が一般的であるとしており、CIGS製造プロセスにおいて、プリカーサー膜を形成した後、高温熱処理を行うことにより、Naを基板のガラスから光吸収層へ拡散させている。また、膜中にSb、Biを共蒸着技術による蒸着法によって作成されたCIGS光吸収膜に添加して、膜の高品質化が確認されている（例えば、非特許文献2を参照）。さらには、Alの添加によるCIGS光吸収層でも、同様な効果が報告されている（例えば、非特許文献3、4を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許公開2004-342678

特許文献2：特許第3 2 4 9 4 0 8号公報

特許文献3：特許公開2 0 0 8－1 6 3 3 6 7号公報

特許文献4：特許公開2 0 1 1－1 1 1 6 4 1号公報

特許文献5：特許公開2 0 1 1－0 0 9 2 8 7号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：A.Romeo、「Development of Thin-film Cu(In,Ga)Se₂ and CdTe Solar Cells」、Prog. Photovolt: Res. Appl. 2004; 12:93-111 (DOI: 10.1002/pip.527)

非特許文献2：Honishi, Y. ;Yatsushiro, Y. ; Nakakoba, H. , Impacts of Sb and Bi incorporations on CIGS thin films and solar cells 、Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011 37th IEEE

非特許文献3：P. D. Paulsion et. al., J. Appl. Phys. Vol.91 No.12 (2002) 10153-10156

非特許文献4：S. Marsillac et. al., Appl. Phys. Lett. Vol.81 No.7 (2002) 1350-1352

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上述した従来の技術には、以下の課題が残されている。

Cu-In-Ga-Se合金スパッタリングターゲットを用いてCIGS膜を形成する主なメリットは、Se雰囲気での長時間高温熱処理を省略することによって、製造プロセスのコスト低減化できることである。

しかし、Cu-In-Ga-Se合金スパッタリングターゲットを用いてCIGS膜を形成する場合においても、変換効率の高いCIGS化合物結晶膜を形成するために、成膜時の基板加熱や、成膜後のポストアニールが必須となっている。この膜を形成するには、必要な基板加熱温度が400～500℃程度にもなることが分かっている。この場合、形成された膜中のSe含有量がスパッタリングターゲット中のSe含有量より少なくなり、生成されたCIGS化合物がCu_y(In_xGa_{1-x})Se₂の組成にならず、太陽電池

の光電変換効率が低下する。特許文献3に記載のスパッタリングターゲット、即ち、構成元素をCu-In-Ga-Se単相合金にしたスパッタリングターゲットを成膜に使用することで、膜中のSeの欠損量を減らすことができたものの、依然、そのSeの欠損状態が残存したままである。

[0010] 本発明は、前述の課題に鑑みてなされたもので、高い光電変換効率を有する太陽電池の光吸収層を形成するためのCIGS膜を形成するときに使用するCu-In-Ga-Se合金によるスパッタリングターゲットを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、Cu-In-Ga-Se合金スパッタリングターゲットを用いてCIGS膜を形成する場合において、変換効率の高いCIGS化合物結晶膜を形成するための基板加熱条件や、成膜後のポストアニール等の条件を検討した。その結果、スパッタリングターゲット中のSe含有量を、目的とする膜中のSe目論見含有量〔組成式： $Cu_y (In_x Ga_{1-x}) Se_2$ 〕より多めにすることで、適切な $Cu_y (In_x Ga_{1-x}) Se_2$ の組成式を満足でき、基板加熱の成膜または熱処理後に、適切に $Cu_y (In_x Ga_{1-x}) Se_2$ の組成式を満足し、光電変換効率の最も高い $Cu_y (In_x Ga_{1-x}) Se_2$ 膜を得ることができることを突き止めた。

[0012] したがって、本発明は、上記知見から得られたものであり、前記課題を解決するために以下の構成を採用した。

(1) 本発明の一態様であるスパッタリングターゲットは、Cu、In、Ga、Se及び不可避不純物からなる成分組成を有する焼結体であって、該焼結体中におけるSeは、 $Se / (Se + Cu + In + Ga)$ の原子比で、50.1～60.0%含有していることを特徴とする。

(2) 前記(1)のスパッタリングターゲットは、前記焼結体中におけるCuが、 $Cu / (In + Ga)$ の原子比で、0.9～1.0含有していることを特徴とする。

(3) 前記(1)又は(2)のスパッタリングターゲットは、前記焼結体中

にNaが化合物として含有され、前記Naは、 $\text{Na} / (\text{Cu} + \text{In} + \text{Ga} + \text{Se} + \text{Na})$ の原子比で、0.05～5%含有していることを特徴とする。

(4) 前記(3)のスパッタリングターゲットは、前記Naの化合物が、 NaF 、 Na_2S 、 Na_2Se 及び Na_2SeO_3 のうちの少なくとも1種であることを特徴とする。

(5) 前記(1)乃至(4)のいずれかのスパッタリングターゲットは、前記焼結体中に、Bi、Sb、Al、Znから選ばれる少なくとも1種の元素が、 $M / (\text{Cu} + \text{In} + \text{Ga} + \text{Se} + M)$: (ここで、Mは、Bi、Sb、Al、Znから選ばれる少なくとも1種の元素を示す)の原子比で、0.05～5%含有していることを特徴とする。

(6) 本発明の他態様であるスパッタリングターゲットの製造方法は、Cu、In、Ga及びSeからなるカルコパイライト型結晶構造を有する四元系合金粉末とSeまたはその合金粉末とを、Seが、 $\text{Se} / (\text{Se} + \text{Cu} + \text{In} + \text{Ga})$ の原子比で、50.1～60%含有する量で混合して混合粉末を得る工程と、前記混合粉末を真空または不活性ガス雰囲気中で熱間加圧して焼結体を作製する工程とを備えたことを特徴とする。

(7) 前記(6)の製造方法は、前記混合粉末を得る工程では、Sb、Bi、Al及びZnのうちの1種の粉末が混合されることを特徴とする。

(8) 本発明の他態様であるスパッタリングターゲットの製造方法は、Cu-In合金粉末と、In粉末と、Cu-Ga合金粉末と、Se又はその合金粉末とを、Seが、 $\text{Se} / (\text{Se} + \text{Cu} + \text{In} + \text{Ga})$ の原子比で、50.1～60%含有する量で混合して混合粉末を得る工程と、該混合粉末を真空または不活性ガス雰囲気中で熱間加圧(ホットプレス)して焼結体を作製する工程とを備えたことを特徴とする。

(9) 本発明の他態様であるスパッタリングターゲットの製造方法は、Cu-Se合金粉末と、In-Bi合金粉末と、Cu-Ga合金粉末と、Se又はその合金粉末とを、Seが、 $\text{Se} / (\text{Se} + \text{Cu} + \text{In} + \text{Ga})$ の原子比で、50.1～60%含有する量で混合して混合粉末を得る工程と、該混合

粉末を真空または不活性ガス雰囲気中で熱間加圧（ホットプレス）して焼結体を作製する工程とを備えたことを特徴とする。

（１０）本発明の他態様であるスパッタリングターゲットの製造方法は、 Cu-In 合金粉末と、 Cu 粉末と、 Cu-In-Ga 合金粉末と、 Se 粉又はその合金末とを、 Se が、 $\text{Se} / (\text{Se} + \text{Cu} + \text{In} + \text{Ga})$ の原子比で、 $50.1 \sim 60\%$ 含有する量で混合して混合粉末を得る工程と、前記混合粉末を真空または不活性ガス雰囲気中でホットプレスして焼結体を作製する工程とを備えたことを特徴とする。

（１１）前記（６）乃至（１０）のいずれかの製造方法では、前記混合粉末を得る工程では、 NaF 、 Na_2S 、 Na_2Se 及び Na_2SeO_3 のうちの少なくとも１種の化合物粉末が混合されることを特徴とする。

[0013] 以上の様に、本発明の一態様のスパッタリングターゲット（以下、「本発明のスパッタリングターゲット」と称する）では、 Cu 、 In 、 Ga 及び Se を含有し、 Se が、 $\text{Se} / (\text{Cu} + \text{In} + \text{Ga} + \text{Se})$ の原子比で、 $50.1 \sim 60\%$ の割合で含有されているので、スパッタリング法による成膜中に、基板加熱が行われることで CIGS 化合物を形成するプロセス、または、成膜後の高温熱処理で CIGS 化合物を形成するプロセスにおいて、 $\text{Cu}_y(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ 化合物を Se の欠損なく形成することができる。 Se の含有割合が 50.1% 未満になると、形成された CIGS 化合物膜中の Se が欠損し、 $\text{Cu}_y(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ 結晶の形成ができなくなる。一方、 Se が $60\text{at}\%$ を超えると、基板加熱や、成膜後の高温熱処理では、余った Se を取り除くことができず、 $\text{Cu}_y(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ 結晶以外に、 Se 含有相が形成される。このため、 $\text{Cu}_y(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ 結晶以外に存在する Se 含有相が太陽電池の変換効率の低下を招く。

[0014] さらに、本発明のスパッタリングターゲットでは、スパッタリングターゲット中の Cu の含有量が原子比で、 $\text{Cu} / (\text{In} + \text{Ga}) = 0.9 \sim 1.0$ であることを特徴としている。 Se のみでなく、 In や Ga は低融点金属であり、高温成膜または成膜後の熱処理で $\text{Cu}_y(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ を形成

する際に、蒸気圧が高いので欠損しやすく、比較的に蒸発しにくいCuがリッチになり、 $Cu_y (In_x Ga_{1-x}) Se_2$ 結晶が形成されにくくなる。そのため、スパッタリングターゲット中のCuの含有量が原子比で： $Cu / (In + Ga) = 0.9 \sim 1.0$ にすることで、安定した高変換効率化合物が得られるようになる。また、InとGaとの含有量に対するCuの含有量比が0.9より少ないと、形成された膜中に、Cuが $Cu_y (In_x Ga_{1-x}) Se_2$ との理論比より欠損され、一方、その含有量比が1.0を超えると、Cuリッチになり、特性上不都合である。

[0015] さらに、Cu、Ga、In及びSeからなるスパッタリングターゲット素地中にNaが化合物として含有され、Na含有量が原子比で、 $Na / (Cu + In + Ga + Se + Na) \times 100 = 0.05 \sim 5\%$ であることとしたのは、Naが $Cu_y (In_x Ga_{1-x}) Se_2$ 結晶の形成を促進する効果があり、Naを添加することで、 $Cu_y (In_x Ga_{1-x}) Se_2$ 結晶が比較的に早く形成し、Seの欠損を低減する効果があるからである。Naが0.05%未満であると、結晶形成促進効果が不明確であり、5%を超えると、CIGS膜とMo膜の界面にNaが集中しやすくなり、Mo電極からのCIGS膜剥がれが発生しやすい。

[0016] 本発明者らは、Na含有Cu-In-Ga-Se合金スパッタリングターゲットを製造するべく研究を行った。その結果、金属Naの状態ではなく、NaF、 Na_2S 、 Na_2Se 又は Na_2SeO_3 といった化合物の状態であれば、良好にNaを添加可能であることを突き止めた。そこで、本発明のスパッタリングターゲットでは、金属Naの代わりに、Naの化合物として、NaF、 Na_2S 、 Na_2Se 及び Na_2SeO_3 のうちの少なくとも1種を添加することとした。

[0017] また、本発明のスパッタリングターゲットでは、Cu、Ga、In、Seからなるスパッタリングターゲット素地中において、Bi、Sb、Al、Znから選ばれる少なくとも1種の元素が含有され、当該元素の含有量が、原子比で、 $M / (Cu + In + Ga + Se + M) \times 100 = 0.05 \sim 5\%$ で

あることとした。 Bi 、 Sb 、 Al 、 Zn は、 Na と同様に、 $\text{Cu}_y(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ 結晶の形成を促進する効果があり、元素 M を添加することで、 $\text{Cu}_y(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ 結晶が比較的早く形成され、 Se の欠損を低減する効果がある。

[0018] 以上のスパッタリングターゲットを製造するにあたっては、原料粉末として、 Cu-In-Ga-Se 四元系合金粉末、 Cu-In 合金粉末、 Cu-Ga 合金粉末、 Cu-Se 合金粉末、 In-Bi 合金粉末、 Cu-In-Ga 合金粉末、 In 粉末、 Cu 粉末、さらには、 Se 粉末、 In-Se 合金粉末、 Ga-Se 合金粉末が用意される。そして、目的とする CIGS 膜が、 $\text{Cu}_y(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ の組成式となるように、上記粉末グループの中から選択された粉末を混合して、混合粉末を得て、この混合粉末を真空または不活性ガス雰囲気中で熱間加圧して焼結体を作製することとした。

[0019] 具体的には、 Cu-In-Ga-Se 四元系合金粉末(Cu 、 Ga 、 In 及び Se からなるカルコパイライト型四元合金粉末)を選択した場合には、目的とする $\text{Cu}_y(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ の組成式が得られるように、この四元系粉末及び Se 合金粉末又は Se 粉末の量を調整して混合する。この場合に、さらに、 In 粉末を添加することもできる。或いは、 $\text{Cu}_y(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ の組成式が得られるように、 Cu-In 合金粉末、 Cu-Ga 合金粉末、 Cu-Se 合金粉末、 In-Bi 合金粉末、 Cu-In-Ga 合金粉末、 In 粉末、 Cu 粉末のグループの中から3種を選択した場合には、選択した各粉末及び Se 粉末の量を調整して混合する。ここで、いずれの場合にも、 Se が、 $\text{Se}/(\text{Se}+\text{Cu}+\text{In}+\text{Ga})$ の原子比で、50.1~60%含有する量で混合されるものとする。

[0020] 以上の本発明のスパッタリングターゲットの製造に用いる金属元素 Cu 、 In 、 Ga 、 Se 、 Bi 、 Sb 、 Al 、 Zn からなる粉末(Se 粉末、 In 粉末、 Cu 粉末、 Bi 粉末、 Sb 粉末、 Al 粉末、 Zn 粉末、 Cu-Se 合金粉末、 In-Se 粉末、 Ga-Se 粉末、 Cu-In 合金粉末、 Cu-Ga 合金粉末、 Cu-Bi 合金粉末、 Cu-Sb 合金粉末、 Cu-Al 合金粉

末、Cu-Zn合金粉末、Cu-Ga-Bi粉末、Cu-Ga-Sb粉末、Cu-Ga-Al粉末、Cu-Ga-Zn粉末、Cu-In-Ga三元系合金粉末、CuとInとGaとSeとからなるCu-In-Ga-Se四元系合金粉末、Cu-In-Ga-Se四元系カルコパイライト型合金粉末、及びその他Cu、In、Ga、Se、Bi、Sb、Al、Zn元素の一部または全部からなる粉末の1種類又は複数種類)は、純度が99.9%以上、粉末の平均粒径は、250nm~5μmが好ましく、100nm~30μmがより好ましい。

[0021] 上記のCu-In-Ga-Se四元系カルコパイライト型合金粉末の製造には、例えば、溶湯から粉末を作るアトマイズ法や合金鑄塊を粉砕して粉を作る粉砕法が良く使われる。特に、CuとInとGaとSeとからなるCu-In-Ga-Se四元系カルコパイライト型合金粉末は、特許文献3に記載の製法に従っても作製することができる。

[0022] また、本発明のNa含有薄膜形用スパッタリングターゲットを製造する場合には、予め用意したスパッタリングターゲットを構成する上記金属元素Cu、In、Ga、Se、Bi、Sb、Al、Znからなる粉末と、Na化合物(NaF、Na₂S、Na₂Se、Na₂SeO₃の少なくとも1種)粉末とを混合してから、熱間加圧焼結を行う。この熱間加圧焼結を行う際の圧力も、焼結体の密度に大きな影響を及ぼすので、ホットプレス法(HP法)の場合は、好ましい圧力は、100~500kg/cm²であり、熱間静、水圧焼結法(HIP法)の場合は、好ましい圧力は、500~1500kgf/cm²である。加圧のタイミングは、焼結昇温開始前からでもよいし、一定の温度に到達してから加圧してもよい。

[0023] 次に、上記熱間加圧焼結法で焼結したスパッタリングターゲット用焼結体は、通常の放電加工、切削又は研削工法を用いて、ターゲットとしての指定形状に加工される。このとき、Na含有薄膜形用スパッタリングターゲットの場合には、Na化合物が水に溶解するため、加工の際、冷却液を使わない乾式法又は水を含まない冷却液を使用する湿式法が好ましい。また、湿式法

で表面粗加工後、さらに乾式法で表面を精密加工する方法もある。

[0024] 次に、加工後のスパッタリングターゲットは、Inを半田として、Cu又はSUS（ステンレス）又はその他金属（例えば、Mo）からなるバッキングプレートにボンディングされて、スパッタリング装置に供される。なお、このボンディングの効果（ボンディング率）を測定するために、スパッタリングターゲット全体を水に浸漬し、超音波を利用してスパッタリングターゲット又は半田層中の気泡や欠陥を特定している。しかし、Na含有薄膜形用スパッタリングターゲットの場合には、例えば、NaFが水に溶けるため、このような水中測定を行うとき、スパッタリングターゲットと水とが直接に接触しないような工夫が必要である。例えば、ターゲット全面に水溶しない油脂類を塗り、測定後この油脂を除去する方法や、ターゲットを防水シートで覆う方法などがある。なお、加工済みのスパッタリングターゲットの酸化、吸湿の防止するため、ターゲット全体を真空パック又は不活性ガス置換したパックを施すことが好ましい。

[0025] 本発明のスパッタリングターゲットの製造方法では、上記の混合粉末を、真空又は不活性ガス雰囲気中で、ホットプレス等で熱間加圧することで、本発明のスパッタリングターゲットを得ることができる。熱間加圧焼結を行う際の圧力も焼結体の密度に大きな影響を及ぼすので、HP法の場合は、好ましい圧力は100～500 kg/cm²、HIP法の場合は、好ましい圧力は500～1500 kgf/cm²とする。

[0026] 本発明によるNa含有のスパッタリングターゲットの製造方法では、原料粉末として、NaF粉末、Na₂S粉末、Na₂Se粉末又はNa₂SeO₃粉末の少なくとも1種と、Cu-In-Ga-Se四元系合金粉末と、Cu-In合金粉末、Cu-Ga合金粉末、Cu-Se合金粉末、In-Se合金粉末、Ga-Se合金粉末、In-Bi合金粉末、Cu-In-Ga合金粉末、In粉末、Cu粉末、Se粉末のグループから選択された2種以上と、を混合した混合粉末を作製し、この混合粉末を真空又は不活性ガス雰囲気中で熱間加圧により焼結することとした。

[0027] さらに、本発明によるBi、Sb、Al、Zn含有のスputタリングターゲットの製造方法では、上記の混合粉末にこれらの金属元素の粉末を添加し混合するか、または、Bi、Sb、Al、ZnとCu、In、Ga、Seとを合金化した後粉末にし、これらの粉末を目的とする混合粉末にし、真空又は不活性ガス雰囲気中で熱間加圧により焼結することとした。

[0028] 以上に示した本発明のスputタリングターゲットの製造方法では、得られた混合粉末を熱間加圧で焼結するとき、焼結温度を100℃～350℃に設定することが好ましい。これにより、異常放電が少なく、より良好な耐スputタ割れ性を有するターゲットが得られる。また、加圧のタイミングは、焼結昇温開始前からでもよいし、一定の温度に到達してから加圧してもよい。

[0029] なお、本発明によるスputタリングターゲットを用いて、基板表面に $Cu_y (In_x Ga_{1-x}) Se_2$ 膜をスputタリング形成するのに、マグネトロン直流(DC)スputタリングと高周波(RF)スputタリングのどちらでも可能である。そのとき、Ar雰囲気中で行うことが好ましい。また、スputタリング時の投入電力は、1～10W/cm²が好ましい。そして、本発明のスputタリングターゲットで作成する膜の厚みは、500～2000nmとすることができ、成膜時における基板の温度は、室温～550℃、成膜後における熱処理温度は、～600℃とすることが好ましい。

発明の効果

[0030] 以上の様に、本発明によれば、高い光電変換効率を有する太陽電池の光吸収層を形成するためのCIGS膜を形成するときに使用するCu-In-Ga-Se合金によるスputタリングターゲットを提供することができる。

すなわち、本発明のスputタリングターゲットによれば、Seが所定の割合で含有されているので、目的とするCIGS膜の $Cu_y (In_x Ga_{1-x}) Se_2$ 化合物をSeの欠損なく形成することができる。本発明のスputタリングターゲットの製造方法によれば、本発明のスputタリングターゲットを適切に製造することができる。

発明を実施するための形態

[0031] 次に、本発明に係るスパッタリングターゲット及びその製造方法について、以下に、具体的に、実施例を挙げて説明するが、その実施例について、製造方法における各粉末の混合の仕方によって、第1の実施形態、第2の実施形態及び第3の実施形態に分ける。即ち、第1の実施形態は、Cu-In-Ga-Se四元系合金粉末（Cu、Ga、In及びSeからなるカルコパイライト型四元合金粉末）とSe粉末又はIn-Se合金粉末、Ga-Se合金粉末、Cu-Se合金粉末とを混合する場合であり、第2の実施形態は、Cu-In合金粉末、Cu-Ga合金粉末、Cu-Se合金粉末、In-Se合金粉末、Ga-Se合金粉末、In-Bi合金粉末、Cu-In-Ga合金粉末、In金属粉末、Cu粉末のグループの中から3種を選択した各粉末及びSe粉末を混合する場合であり、そして、第3の実施形態は、第1及び第2の実施形態における混合に、さらに、Na化合物粉末を添加した場合である。

以上の各実施形態においては、さらに、Bi、Sb、Al、Znの各粉末を混合して、スパッタリングターゲットに、Bi、Sb、Al、Znの各元素を添加することができる。

[0032] [第1の実施形態]

第1の実施形態における本発明のスパッタリングターゲットの製造には、第一原料粉として、Cu、Ga、In及びSeからなるカルコパイライト型四元合金粉末（ $Cu_y (In_x Ga_{1-x}) Se_2$ 合金粉末）を、そして、第二原料粉として、Se粉末又はIn-Se合金粉末、Ga-Se合金粉末を用意し、さらに、第三原料粉として、Bi、Sb、Al、In、Zn、Cu-Se合金粉末の各粉末を用意した。このCu-In-Ga-Se四元合金粉末については、Cu粉末、In粉末、Ga粉末及びSe粉末を不活性ガス中で加熱、溶解して得たCu-In-Ga-Se四元系合金溶湯を鋳型に鋳造してインゴットを作製し、そのインゴットを粉砕して得ることができる。なお、上記各粉末は、純度3N以上のものが好ましい。

[0033] そこで、第一原料粉としてのCu-In-Ga-Se四元合金粉末と、第

二原料粉としてのS e粉末との量を調整して混合し、実施例1、2の混合粉末を作製した。さらに、第一原料粉としてのC u－I n－G a－S e四元合金粉末と、第二原料粉としてのS e粉末またはI n₂S e₃粉末と、第三原料粉としての、B i、S b、A l、I n、Z nのうちのいずれか1種の粉末との量を調整して混合し、実施例3～12の混合粉末を作製した。さらに、第一原料粉としてのC u－I n－G a－S e四元合金粉末と、第二原料粉末としてのI n₂S e₃又はG a₂S e₃粉末と、第三原料分としてのC uS e₂粉末との量を調整して混合し、実施例13および14の混合粉末を作製した。S e粉末の代わりに、I n₂S e₃粉末、G a₂S e₃粉末又はC uS e₂粉末を使用することにより、より高い焼結温度での焼成が可能になり、ターゲットの密度向上に有効である。実施例1～14の混合粉末の粉末配合量は、表1に示されている。粉末原料の純度は99.9%、粒子サイズは100メッシュ以下である。

[0034] また、実施例に対する比較のため、第一原料粉のC u－I n－G a－S e四元合金粉末だけによる場合として比較例1、2の混合粉末を作製した。さらに、第一原料粉としてのC u－I n－G a－S e四元合金粉末と、第二原料粉としてのS e粉末との混合による場合として比較例3、4の混合粉末を、そして、第一原料粉としてのC u－I n－G a－S e四元合金粉末と、第二原料粉としてのS e粉末と、第三原料粉としての、S b、A lのうちのいずれか1種の粉末との混合による場合の比較例5、6の混合粉末をそれぞれ作製した。比較例1～6の混合粉末の粉末配合量は、表1に示されている。

[0035]

[表1]

	第一原料粉		第二原料粉		第三原料粉	
	組成 (原子比)	添加 重量 (g)	組成 (原子比)	添加 重量 (g)	組成 (原子比)	添加 重量 (g)
実施例 1	Cu _{1.0} In _{0.7} Ga _{0.3} Se ₂	2000	Se	50	—	—
実施例 2	Cu _{1.0} In _{0.8} Ga _{0.2} Se ₂	2000	Se	100	—	—
実施例 3	Cu _{1.0} In _{0.7} Ga _{0.3} Se ₂	2000	Se	25	Sb	100
実施例 4	Cu _{1.0} In _{0.7} Ga _{0.3} Se ₂	2000	Se	167	Sb	154
実施例 5	Cu _{0.9} In _{0.9} Ga _{0.1} Se ₂	2000	Se	66	Al	2
実施例 6	Cu _{0.9} In _{0.9} Ga _{0.1} Se ₂	2000	Se	100	Al	20
実施例 7	Cu _{0.9} In _{0.9} Ga _{0.1} Se ₂	2000	Se	174	Al	35
実施例 8	Cu _{1.03} In _{0.7} Ga _{0.3} Se ₂	2000	Se	200	In	90
実施例 9	Cu _{1.0} In _{0.7} Ga _{0.3} Se ₂	2000	Se	25	Zn	50
実施例10	Cu _{1.0} In _{0.7} Ga _{0.3} Se ₂	2000	Se	25	Bi	170
実施例11	Cu _{1.0} In _{0.7} Ga _{0.3} Se ₂	2000	In ₂ Se ₃	45	Zn	2.5
実施例12	Cu _{1.0} In _{0.7} Ga _{0.3} Se ₂	2000	Se	25	Zn	90
実施例13	Cu _{0.97} In _{0.6} Ga _{0.4} Se ₂	2000	In ₂ Se ₃	295	CuSe ₂	312
実施例14	Cu _{0.97} In _{0.85} Ga _{0.15} Se ₂	2000	Ga ₂ Se ₃	240	CuSe ₂	310
比較例 1	Cu _{1.0} In _{0.7} Ga _{0.3} Se ₂	2000	—	—	—	—
比較例 2	Cu _{1.0} In _{0.8} Ga _{0.2} Se ₂	2000	—	—	—	—
比較例 3	Cu _{1.0} In _{0.7} Ga _{0.3} Se ₂	2000	Se	300	—	—
比較例 4	Cu _{1.0} In _{0.8} Ga _{0.2} Se ₂	2000	Se	2	—	—
比較例 5	Cu _{1.0} In _{0.7} Ga _{0.3} Se ₂	2000	Se	78	Sb	218
比較例 6	Cu _{0.9} In _{0.9} Ga _{0.1} Se ₂	2000	Se	22	Al	52

[0036] 次に、表 1 に示されるように配合された実施例 1～14 及び比較例 1～6 の混合粉末を、表 2 に示した圧力、温度、保持時間の条件で焼結した。

ホットプレス法（HP 法）の場合（表 2 では、HP と表記）には、鉄製の

モールドに混合粉末を充填し、 Ar 雰囲気中で行った。熱間静水圧焼結法（HIP法）の場合（表2では、HIPと表記）には、まず混合粉末を金属製金型に充填し、室温において 1500 kg/cm^2 で加圧成形し、得られた成形体を 0.5 mm 厚みのステンレス容器に装入した後、真空脱気を経て、HIP処理を行った。

そして、この焼結後の焼結体を、乾式切削により、直径 125 (mm) ×厚さ 5 (mm) の大きさに加工し、実施例1～14及び比較例1～6のスパッタリングターゲットを作製した。

なお、加工後のスパッタリングターゲットについては、 In を半田として、無酸素銅製のバックングプレートにボンディングして、スパッタリング装置に供した。

[0037]

[表2]

	焼結方法	温度 (°C)	圧力 (kg/cm ²)	保持時間 (hour)
実施例 1	H P	220	1000	1
実施例 2	H P	200	500	1
実施例 3	H P	160	1000	2
実施例 4	H P	160	1000	2
実施例 5	H I P	200	1200	1
実施例 6	H I P	200	1200	1
実施例 7	H I P	200	1200	1
実施例 8	H I P	160	1200	1
実施例 9	H P	160	1000	2
実施例10	H P	170	1000	2
実施例11	H P	300	1000	2
実施例12	H P	290	1000	2
実施例13	H P	650	150	1
実施例14	H P	650	150	1
比較例 1	H P	220	1000	1
比較例 2	H P	200	1000	2
比較例 3	H P	200	800	2
比較例 4	H P	200	800	2
比較例 5	H P	160	1000	2
比較例 6	H I P	200	1200	1

[0038] ここで、作製された上記の実施例 1～14 及び比較例 1～6 のスパッタリングターゲットについて、組成分析を行った。この組成分析においては、実際に作製したスパッタリングターゲットの一部を粉碎したものが使われ、高周波誘導結合プラズマ（ICP）法により行われた。その結果を、表 3 に示

した。なお、表3中のターゲット組成測定結果については、金属元素Cu、In、Ga、Se、Bi、Sb、Al、Znの各金属元素に係る原子比（at %）は、以下の式により計算された。

金属元素のモル数／（Cu + In + Ga + Se + Na + Sb + Bi + Al + Zn）各元素のモル数 × 100 %

また、計算で得られた各金属元素の原子比に基づいて、In及びGaに対するCuの比を計算した。

[0039]

[表3]

	ターゲット組成測定結果 (原子比 at%)								Cu/(In+Ga)
	Cu	In	Ga	Se	Sb	Al	Zn	Bi	
実施例 1	24.0	21.0	残	51.3	—	—	—	—	0.97
実施例 2	23.3	20.0	残	52.1	—	—	—	—	0.95
実施例 3	22.8	21.0	残	51.2	2.5	—	—	—	0.97
実施例 4	22.0	15.4	残	51.5	4.5	—	—	—	1.00
実施例 5	23.5	23.4	残	50.2	—	0.3	—	—	0.90
実施例 6	22.5	22.0	残	50.2	—	2.7	—	—	0.91
実施例 7	21.5	21.0	残	50.7	—	4.5	—	—	0.92
実施例 8	22.2	18.2	残	52.9	—	—	—	—	0.90
実施例 9	22.7	21.1	残	51.1	—	—	2.5	—	0.96
実施例10	22.8	210.0	残	51.2	—	—	—	2.5	0.97
実施例11	23.0	21.6	残	50.6	—	—	0.1	—	0.91
実施例12	22.1	19.6	残	48.8	—	—	4.6	—	0.90
実施例13	22.5	19.0	残	53.5	—	—	—	—	0.93
実施例14	22.0	19.0	残	53.5	—	—	—	—	0.90
比較例 1	25.0	18.0	残	49.8	—	—	—	—	0.99
比較例 2	25.1	20.0	残	49.9	—	—	—	—	1.00
比較例 3	22.0	15.8	残	63.6	—	—	—	—	1.53
比較例 4	25.1	19.7	残	50.0	—	—	—	—	1.01
比較例 5	22.5	15.8	残	48.6	6.5	—	—	—	1.00
比較例 6	22.5	22.0	残	46.0	—	7.0	—	—	0.92

[0040] 以上の様に作製した実施例 1～14 及び比較例 1～6 のスパッタリングターゲットを用いたスパッタリングを行い、Cu-In-Ga-Se からなる膜 (CIGS 膜) の成膜を試験した。この成膜試験は、以下の条件で行われた。

実施例 1 ～ 14 及び比較例 1 ～ 6 のスパッタリングターゲットを用いた成膜試験では、熱酸化膜が形成されたシリコンウエハーの表面上にスパッタリングして成膜した。その膜の厚みは 1500 nm である。

CIGS 膜の断面を観察して、CIGS 結晶の成長状況を確認する場合、Mo 膜が既に成膜されているコーニング社製イーグル XG 無アルカリガラス基板上にスパッタリングした。このときも、1500 nm に成膜した。なお、Mo 膜の厚みは、500 nm である。

このスパッタリングでは、高周波電源（RF 電源）を使用し、到達真空度が 5×10^{-4} Pa 以下、スパッタリング時の投入電力は、400 W、スパッタガスは、Ar のみで、Ar 全圧は、0.67 Pa とした。成膜時における基板温度及び成膜後における熱処理温度は、表 4 に示されている。

[0041] 次に、実施例 1 ～ 14 及び比較例 1 ～ 6 のスパッタリングターゲットを用いたスパッタリングで得られた成膜のサンプルに対して、真空度が 5×10^{-3} Pa 以下の真空度で 30 min の赤外線熱処理を行った後に、シリコンウエハーに成膜したサンプルについて、膜を基板から剥がした後に、金属元素定量の分析（ICP 法）を行った。得られた膜中の各金属元素（Se 含む）の含有量が、表 4 に示されている。ここで、表 4 中の膜組成測定結果に係る金属元素 Cu、In、Ga、Se、Bi、Sb、Al、Zn の各原子比（％）は、以下の式により計算された。

$$\text{M 元素のモル数} / (\text{Cu} + \text{In} + \text{Ga} + \text{Se} + \text{Na} + \text{Sb} + \text{Bi} + \text{Al} + \text{Zn}) \times 100$$

[0042] また、得られた実施例 1 ～ 14 及び比較例 1 ～ 6 のスパッタリングターゲットでスパッタリングされた膜の結晶構造解析では、X 線回折装置（XRD）を用いて、Mo 膜が成膜されたガラス基板上に成膜した CIGS 膜を分析した。

膜の断面観察は、Mo 膜付きガラス基板上に成膜した CIGS 膜を液体窒素にディープした後、膜付きガラス基板を迅速に割り、その断面を電解放出型電子顕微鏡（FE-SEM）にて観察を行った。実施例 1 の場合を評価基

準として、C I G S 膜の結晶成長状況を確認、比較した。

そこで、基板加熱成膜又は熱処理後の膜について、X R D による結晶解析により、その膜が、単一相であるか、二相以上であるかを確認した。

それらの結果が表 4 に示されている。

[0043]

[表4]

	成膜時の 基板温度 (°C)	成膜後の アニール温度 (°C)	膜 組 成 測 定 結 果 (原子%)						膜のXRD による 結晶解析結果	膜 断 面 観 察 結 果	
			Cu	In	Ga	Se	Sb	Al			Zn
実施例 1	500	—	25.2	20.6	残	49.8	—	—	—	—	結晶粒サイズ均一
実施例 2	—	500	26.3	19.8	残	50.0	—	—	—	—	結晶粒サイズ均一
実施例 3	—	400	23.8	21.0	残	50.3	2.3	—	—	—	結晶粒大、サイズ均一
実施例 4	500	—	22.5	15.4	残	50.3	4.1	—	—	—	結晶粒大、サイズ均一
実施例 5	—	—	24.0	23.4	残	49.9	—	0.3	—	—	結晶粒サイズ均一
実施例 6	400	400	23.0	23.1	残	50.1	—	2.7	—	—	結晶粒大、サイズ均一
実施例 7	500	—	21.8	21.0	残	50.2	—	4.5	—	—	結晶粒大、サイズ均一
実施例 8	—	500	24.0	19.2	残	50.2	—	—	—	—	結晶粒サイズ均一
実施例 9	—	400	23.7	21.0	残	50.3	—	—	2.4	—	結晶粒サイズ均一
実施例10	—	400	23.6	21.0	残	50.2	—	—	—	2.2	結晶粒大、サイズ均一
実施例11	—	400	23.1	21.6	残	49.9	—	—	0.1	—	結晶粒サイズ均一
実施例12	—	400	22.8	19.0	残	48.6	—	—	4.5	—	結晶粒サイズ均一
実施例13	400	—	23.6	20.1	残	50.5	—	—	—	—	サイズ均一
実施例14	400	—	23.3	20.1	残	50.4	—	—	—	—	サイズ均一
比較例 1	500	—	27.9	20.3	残	43.4	—	—	—	—	結晶粒サイズ不均一、 小さい粒子多数混在
比較例 2	—	500	30.2	20.0	残	40.2	—	—	—	—	結晶粒サイズ不均一、 小さい粒子多数混在
比較例 3	500	500	30.1	15.6	残	55.8	—	—	—	—	結晶粒小さい
比較例 4	—	500	27.2	19.0	残	48.1	—	—	—	—	結晶粒サイズ不均一
比較例 5	500	—	23.0	17.2	残	43.6	5.5	—	—	—	膜剥がれ発生
比較例 6	500	—	24.5	22.0	残	44.0	—	7.0	—	—	膜剥がれ発生

*膜中金属元素Mの原子比 = M元素のモル数 / (Cu+In+Ga+Se+Na+Sb+Bi+Al) 各元素のモル数

[0044] 以上の結果から判るように、実施例1～14に係るCu-In-Ga-Se四元系元素からなるスパッタリングターゲットによりスパッタリングする

ことで、 $\text{Cu}_{0.95 \sim 1.05} (\text{In}_{1-x} \text{Ga}_x) \text{Se}_{1.95 \sim 2.05}$ の組成を有する膜が得られ、目的とする組成の良好な $\text{Cu}-\text{In}-\text{Ga}-\text{Se}$ 四元系膜であることが確認され、いずれの実施例の場合も、結晶粒サイズは均一であった。これに対して、比較例1～4のスパッタリングターゲットによるスパッタリングで得られた膜においては、結晶粒サイズが不均一であり、小さく、しかも、二相以上となり、 Se 含有相が存在することが確認され、目的とする組成の膜が得られなかった。さらに、比較例5、6のスパッタリングターゲットによりスパッタリングを行った場合には、結晶粒サイズが不均一であるだけでなく、膜剥がれの発生がみられた。このため、XRDによる測定ができなかった。

[0045] [第2の実施形態]

第2の実施形態は、本発明のスパッタリングターゲットを製造するにあたり、 $\text{Cu}-\text{In}$ 合金粉末、 $\text{Cu}-\text{Ga}$ 合金粉末、 $\text{Cu}-\text{Se}$ 合金粉末、 $\text{In}-\text{Se}$ 合金粉末、 $\text{Ga}-\text{Se}$ 合金粉末、 $\text{Cu}-\text{Zn}$ 合金粉末、 $\text{In}-\text{Bi}$ 合金粉末、 In 金属粉末、 Sb 金属粉末のグループの中から3種以上を選択した各粉末と Se 粉末とを混合した混合粉を用いる場合である。

[0046] そこで、第一原料粉として、 $\text{Cu}-\text{In}$ 合金粉末、 $\text{Cu}-\text{Se}$ 合金粉末、 $\text{Cu}-\text{Zn}$ 合金粉末を用意し、第二原料粉として、 Se 粉末を用意し、第三原料粉として、 In 金属粉末を、そして、第四原料粉として、 $\text{Cu}-\text{Ga}$ 合金粉末を用意し、さらに、第五原料粉として、 Sb 金属粉末を用意した。上記各粉末は、鑄造されたインゴットを粉砕して得られた一般的なものでよく、純度3N以上のものが好ましい。

[0047] 次に、第一原料粉としての $\text{Cu}-\text{In}$ 合金粉末と、第二原料粉としての Se 粉末と、第四原料粉としての $\text{Cu}-\text{Ga}$ 合金粉末との量を調整して混合し、実施例15、16の混合粉末を作製し、第一原料粉としての $\text{Cu}-\text{Se}$ 合金粉末と、第二原料粉としての Se 粉末と、第四原料粉としての $\text{Cu}-\text{Ga}$ 合金粉末との量を調整して混合し、実施例17、18の混合粉末を作製した。さらに、第一原料粉としての $\text{Cu}-\text{Zn}$ 合金粉末と、第二原料粉としての

S e 粉末と、第三原料粉としての I n 金属粉末と、第四原料粉としての C u - G a 合金粉末と、第五原料粉末としての S b 金属粉末との量を調整して混合し、実施例 1 9 の混合粉末を作製した。実施例 1 5 ~ 1 9 の混合粉末の粉末配合量は、表 5 に示されている。各粉末の純度は 9 9 . 9 %、粒子サイズは 1 0 0 メッシュ以下である。

[0048]

[表5]

	第一原料粉		第二原料粉		第三原料粉		第四原料粉		第五原料粉	
	組成 (原子比)	添加 重量 (g)	組成 (原子比)	添加 重量 (g)	組成 (原子比)	添加 重量 (g)	組成 (原子比)	添加 重量 (g)	組成 (原子比)	添加 重量 (g)
実施例 15	CuInI	725	Se	1000	In	120	Cu9Ga4	195	—	—
実施例 16	CuInI	578	Se	1000	In	115	Cu9Ga4	63	—	—
実施例 17	Cu2Se	145	Se	940	In95Bi5	460	Cu9Ga4	460	—	—
実施例 18	Cu2Se	153	Se	908	In95Bi5	700	Cu9Ga4	197	—	—
実施例 19	CuIZnI	705	Se	1000	In	120	Cu9Ga4	195	Sb	80

[0049] 次に、表5に示されるように配合された実施例15～19の混合粉末を、表6に示した圧力、温度、保持時間の条件で焼結した。

実施例15～19の混合粉末に対しては、熱間静水圧焼結法（HIP法：表6では、HIPと表記）を採用し、実施例15～19のスputタリングターゲットを作製した。まず、各混合粉末を金属製金型に充填し、室温において1500kg/cm²で加圧成形し、得られた成形体を0.5mm厚みのステンレス容器に装入した後、真空脱気を経て、HIP処理を行った。

そして、この焼結後の焼結体を、乾式切削により、直径125（mm）×厚さ5（mm）の大きさに加工し、実施例15～19のスputタリングターゲットを作製した。なお、加工後のスputタリングターゲットについては、Inを半田として、無酸素銅製のバックングプレートにボンディングして、スputタリング装置に供した。

[0050] [表6]

	焼結方法	温度 (°C)	圧力 (kg/cm ²)	保持時間 (hour)
実施例 15	HIP	160	1500	2
実施例 16	HIP	160	1500	2
実施例 17	HIP	150	1200	1
実施例 18	HIP	150	1200	1
実施例 19	HIP	160	1500	2

[0051] ここで、作製された上記の実施例15～19のスputタリングターゲットについて、上記第一の実施形態の場合と同様にして、組成分析を行った。この組成分析の結果を、表7に示した。なお、表7中のターゲット組成測定結果についても、第一の実施形態の場合で用いた式により計算され、そして、計算で得られた各金属元素の原子比に基づいて、In及びGaに対するCuの比を計算した。

[0052]

[表7]

	ターゲット組成測定結果 (原子比 at%)						Cu/(In+Ga)
	Cu	In	Ga	Se	Sb	Bi	
実施例 15	24.0	20.4	残	52.0	—	—	1.00
実施例 16	18.5	20.1	残	60.0	—	—	0.86
実施例 17	24.5	15.5	残	50.1	—	0.8	1.00
実施例 18	23.2	22.8	残	50.2	—	1.2	0.91
実施例 19	23.4	20.0	残	51.0	2.5	—	0.91

[0053] 以上の様に作製した実施例15～19のスputタリングターゲットを用いたスputタリングを行い、Cu-In-Ga-Seからなる膜(CIGS膜)の成膜を試験した。この成膜試験は、上記第一の実施形態の場合と同様の条件で行われた。成膜時における基板温度及び成膜後における熱処理温度は、表8に示されている。

[0054] 次に、実施例15～19のスputタリングターゲットを用いたスputタリングで得られた成膜のサンプルに対して、真空度が 5×10^{-3} Pa以下の真空度で30minの赤外線熱処理を行った後に、シリコンウエハーに成膜したサンプルについて、膜を基板から剥がした後に、金属元素定量の分析(ICP法)を行った。得られた膜中の各金属元素(Se含む)の含有量が、表8に示されている。ここで、表8中の膜組成測定結果に係る各金属元素の各原子比(%)は、第一の実施形態の場合で用いた式により計算された。

[0055] また、得られた実施例15～19のスputタリングターゲットでスputタリングされた膜の結晶構造解析では、X線回折装置(XRD)を用いて、Mo膜が成膜されたガラス基板上に成膜したCIGS膜を分析した。

膜の断面観察は、Mo膜付きガラス基板上に成膜したCIGS膜を液体窒素にディープした後、膜付きガラス基板を迅速に割り、その断面を電解放出型電子顕微鏡(FE-SEM)にて観察を行った。実施例1の場合を評価基準として、CIGS膜の結晶成長状況を確認、比較した。

そこで、基板加熱成膜又は熱処理後の膜について、XRDによる結晶解析

により、その膜が、単一相であるか、二相以上であるかを確認した。

それらの結果が表 8 に示されている。

[0056]

[表8]

	成膜時の 基板温度 (°C)	成膜後のア ニール温度 (°C)	膜 組 成 測 定 結 果 (原子%)					膜のXRDによ る結晶解析結果	膜 断 面 観 察 結 果
			Cu	In	Ga	Se	Sb		
実施例 15	500	—	24.5	20.1	残	49.7	—	単一相	結晶粒サイズ均一
実施例 16	500	500	24.3	20.2	残	50.2	—	単一相	結晶粒サイズ均一
実施例 17	300	300	25.0	15.5	残	50.0	—	単一相	結晶粒大、サイズ均一
実施例 18	400	—	23.2	22.8	残	49.8	—	単一相	結晶粒大、サイズ均一
実施例 19	500	—	23.7	20.0	残	50.0	2.3	単一相	結晶粒大、サイズ均一

[0057] 以上の結果から判るように、実施例15～19に係るCu-In-Ga-Se四元系元素からなるスパッタリングターゲットによりスパッタリングすることで、 $\text{Cu}_{0.95\sim 1.05}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_{1.95\sim 2.05}$ の組成を有する膜が得られ、目的とする組成の良好なCu-In-Ga-Se四元系膜であることが確認され、いずれの実施例の場合も、結晶粒サイズは均一であり、良好な結果が得られた。

[0058] [第3の実施形態]

第3の実施形態は、第1及び第2の実施形態における混合に、さらに、Na化合物粉末を添加した場合である。これは、上述したように、Cu、Ga、In及びSeからなるスパッタリングターゲット素地中にNaが化合物として、Na含有量が原子比で、 $\text{Na}/(\text{Cu}+\text{In}+\text{Ga}+\text{Se}+\text{Na})=0.05\sim 5\%$ 含有されていると、Naが $\text{Cu}_y(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ 結晶の形成を促進し、Seの欠損を低減する効果があるため、第1及び第2の実施形態における混合粉の作製時に、Na化合物、例えば、NaF、 Na_2S 及び Na_2Se 、 Na_2SeO_3 のうちの少なくとも1種の化合物の粉末を混合することとした。

[0059] そこで、第一乃至第五原料粉として、表9に示される成分組成を有する各原料粉末を用意した。第五原料粉末には、Na化合物粉末として、NaF、 Na_2S 、 Na_2Se 、 Na_2SeO_3 の各粉末であり、純度3N、一次平均粒子径 $0.2\mu\text{m}$ のものを用意した。これらのNa化合物粉末は、真空乾燥機中で真空環境にて 80°C 、3時間以上の乾燥されている。Na化合物粉末は、第一乃至第四原料粉末とともに、秤量後、ポリポットに入れ、直径：5mmの ZrO_2 ボールを入れて、ボールミルで指定された時間混合された。ここで、実施例20～24の混合粉が作製された。

[0060] また、実施例に対する比較のため、第一原料粉としてのCu-In合金粉末と、第二原料粉としてのSe粉末と、第三原料粉としてのCu金属粉末と、第四原料粉末としてのCu-In-Ga合金粉末と、第五原料粉末としてのNaF化合物粉末との混合による場合の比較例7の混合粉末を作製した。

比較例 7 の混合粉末の粉末配合量は、表 9 に示されている。なお、参考のため、表 9 には、第一の実施形態の場合に示した比較例 3、4 を記載した。

[0061]

[表9]

	第一原料粉		第二原料粉		第三原料粉		第四原料粉		第五原料粉	
	組成 (原子比)	添加 重量 (g)	組成 (原子比)	添加 重量 (g)	組成 (原子比)	添加 重量 (g)	組成 (原子比)	添加 重量 (g)	組成 (原子比)	添加 重量 (g)
実施例 20	Cu _{0.95} In _{0.8} Ga _{0.2} Se ₂	2000	Se	300	—	—	—	—	Na ₂ S	7.5
実施例 21	Cu _{0.95} In _{0.8} Ga _{0.2} Se ₂	2000	Se	100	—	—	—	—	Na ₂ Se	5
実施例 22	CuInI	655	Se	965	Cu	70	CuInI ₃	300	NaF	5
実施例 23	CuInI	561	Se	965	Cu	31	CuInI ₃	360	NaF	216
実施例 24	Cu _{0.95} In _{0.8} Ga _{0.2} Se ₂	2000	Se	100	—	—	—	—	Na ₂ SeO ₃	7
比較例 3	Cu _{1.0} In _{0.7} Ga _{0.3} Se ₂	2000	Se	300	—	—	—	—	—	—
比較例 4	Cu _{1.0} In _{0.8} Ga _{0.2} Se ₂	2000	Se	2	—	—	—	—	—	—
比較例 7	CuInI	607	Se	965	Cu	32	CuInI ₃	344	NaF	216

[0062] 次に、表 9 に示されるように配合された実施例 20～24 及び比較例 7 の混合粉末を、表 10 に示した圧力、温度、保持時間の条件で焼結した。

実施例 20～24 及び比較例 7 の混合粉末に対しては、ホットプレス法（HP 法：表 10 では、HP と表記）を採用し、鉄製のモールドに混合粉末を充填し、Ar 雰囲気中で HP 処理を行った。

そして、この焼結後の焼結体を、乾式切削により、直径 125（mm）× 厚さ 5（mm）の大きさに加工し、実施例 20～24 及び比較例 7 のスパッタリングターゲットを作製した。なお、加工後のスパッタリングターゲットについては、In を半田として、無酸素銅製のバックングプレートにボンディングして、スパッタリング装置に供した。

[0063] [表10]

	焼結方法	温度 (°C)	圧力 (kg/cm ²)	保持時間 (hour)
実施例 20	HP	200	500	1
実施例 21	HP	250	800	1
実施例 22	HP	250	800	1
実施例 23	HP	250	800	1
実施例 24	HP	250	800	1
比較例 3	HP	200	800	2
比較例 4	HP	200	800	2
比較例 7	HP	250	800	1

[0064] ここで、作製された上記の実施例 20～24 及び比較例 7 のスパッタリングターゲットについて、上記第一の実施形態の場合と同様にして、組成分析を行った。この組成分析の結果を、表 11 に示した。なお、表 7 中のターゲット組成測定結果についても、第一の実施形態の場合で用いた式により計算され、そして、計算で得られた各金属元素の原子比に基づいて、In 及び Ga に対する Cu の比を計算した。

また、Na 化合物である NaF、Na₂S、Na₂SeO₃ として添加される際に付随してスパッタリングターゲットにドーパされる F、S、Se の元素

については、ほぼNaとの化学量論比通りにターゲット中に含有されることが確認されている。

[0065] [表11]

	ターゲット組成測定結果 (原子比 at%)					Cu/(In+Ga)
	Cu	In	Ga	Se	Na	
実施例 20	21.6	20.4	残	56.0	0.2	0.97
実施例 21	23.0	20.1	残	52.0	0.1	0.92
実施例 22	23.4	21.1	残	50.2	1.0	0.92
実施例 23	21.0	19.0	残	50.5	3.5	0.84
実施例 24	22.0	20.0	残	52.3	0.1	0.91
比較例 3	22.0	15.8	残	63.6	—	1.53
比較例 4	25.1	19.7	残	50.0	—	1.01
比較例 7	21.0	19.0	残	48.5	6.0	0.86

[0066] 次に、実施例20～24及び比較例7のスputタリングターゲットを用いたスputタリングで得られた成膜のサンプルに対して、真空度が 5×10^{-3} Pa以下の真空度で30minの赤外線熱処理を行った後に、シリコンウエハーに成膜したサンプルについて、膜を基板から剥がした後に、金属元素定量の分析（ICP法）を行った。得られた膜中の各金属元素（Se含む）の含有量が、表8に示されている。ここで、表12中の膜組成測定結果に係る各金属元素の各原子比（％）は、第一の実施形態の場合で用いた式により計算された。

[0067] また、得られた実施例20～24及び比較例7のスputタリングターゲットでスputタリングされた膜の結晶構造解析では、X線回折装置（XRD）を用いて、Mo膜が成膜されたガラス基板上に成膜したCIGS膜を分析した。

膜の断面観察は、Mo膜付きガラス基板上に成膜したCIGS膜を液体窒素にディープした後、膜付きガラス基板を迅速に割り、その断面を電解放出

型電子顕微鏡（F E - S E M）にて観察を行った。実施例 1 の場合を評価基準として、C I G S 膜の結晶成長状況を確認、比較した。

そこで、基板加熱成膜又は熱処理後の膜について、X R D による結晶解析により、その膜が、単一相であるか、二相以上であるかを確認した。

それらの結果が表 1 2 に示されている。

[0068]

[表12]

	成膜時の 基板温度 (°C)	成膜後のア ニール温度 (°C)	膜 組 成 測 定 結 果 (原子%)					膜のXRDによ る結晶解析結果	膜 断 面 観 察 結 果
			Cu	In	Ga	Se	Na		
実施例 20	500	500	24.6	18.9	残	50.1	0.1	単一相	結晶粒大、サイズ均一
実施例 21	—	450	24.5	21.0	残	50.0	0.1	単一相	結晶粒大、サイズ均一
実施例 22	400	—	25.3	20.5	残	50.0	0.7	単一相	結晶粒大、サイズ均一
実施例 23	—	400	21.1	19.2	残	49.9	2.6	単一相	結晶粒大、サイズ均一
実施例 24	—	450	24.3	21.0	残	50.1	0.1	単一相	結晶粒大、サイズ均一
比較例 3	500	500	30.1	15.6	残	55.8	—	二相以上を確認	結晶粒小さい
比較例 4	—	500	27.2	19.0	残	48.1	—	二相以上を確認	結晶粒サイズ不均一
比較例 7	—	400	25.0	23.0	残	43.0	3.2	膜剥がれ発生	結晶粒サイズ不均一

[0069] 以上の結果から判るように、実施例20～24に係るCu-In-Ga-Se-Na五元系元素からなるスパッタリングターゲットによりスパッタリングすることで、Naが添加された $\text{Cu}_{0.95\sim1.05}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_{1.95\sim2.05}\text{Na}$ の組成を有する膜が得られ、目的とする組成の良好なCu-In-Ga-Se-Na五元系膜であることが確認され、いずれの実施例の場合も、結晶粒サイズは均一であった。そして、Naが添加されたことにより、 $\text{Cu}_y(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ 結晶におけるSeの欠損の抑制効果があることが確認された。これに対して、比較例7のスパッタリングターゲットによるスパッタリングで得られた膜においては、Naの含有量が多いため、CIGS膜とMo膜の界面にNaが集中しやすくなり、結晶粒サイズが不均一であるだけでなく、膜剥がれの発生がみられた。

[0070] なお、本発明の技術範囲は、上記実施形態及び上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。

産業上の利用可能性

[0071] 高い光電変換効率を有する太陽電池の光吸収層を形成するために必要とされるCIGS膜を、Seの欠損なく形成することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 主成分として、Cu、In、Ga、Se及び不可避不純物からなる成分組成を有する焼結体であって、
前記焼結体中におけるSeは、 $Se / (Se + Cu + In + Ga)$ の原子比で、50.1～60%含有していることを特徴とするスパッタリングターゲット。
- [請求項2] 前記焼結体中におけるCuは、 $Cu / (In + Ga)$ の原子比で、0.9～1.0含有していることを特徴とする請求項1に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項3] 前記焼結体中にNaが化合物として含有され、
前記Naは、 $Na / (Cu + In + Ga + Se + Na)$ の原子比で、0.05～5%含有していることを特徴とする請求項1又は2に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項4] 前記Naの化合物は、NaF、 Na_2S 、 Na_2Se 及び Na_2SeO_3 のうちの少なくとも1種であることを特徴とする請求項3に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項5] 前記焼結体中に、Bi、Sb、Al、Znから選ばれる少なくとも1種の元素が、 $M / (Cu + In + Ga + Se + M)$: (ここで、Mは、Bi、Sb、Al、Znから選ばれる少なくとも1種の元素を示す)の原子比で、0.05～5%含有していることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項6] Cu、In、Ga及びSeからなるカルコパイライト型結晶構造を有する四元系合金粉末とSe粉末又はCu-Se合金粉末、In-Se合金粉末、Ga-Se合金粉末とを、Seが、 $Se / (Se + Cu + In + Ga)$ の原子比で、50.1～60%含有する量で混合して混合粉末を得る工程と、前記混合粉末を真空または不活性ガス雰囲気中で熱間加圧して焼結体を作製する工程とを備えることを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法。

- [請求項7] 前記混合粉末を得る工程では、Sb、Bi、Al及びZnのうちの1種の粉末が混合されることを特徴とする請求項6に記載の薄膜形成用スパッタリングターゲットの製造方法。
- [請求項8] Cu-In合金粉末と、In粉末と、Cu-Ga合金粉末と、Se粉末又はCu-Se合金粉末、In-Se合金粉末、Ga-Se合金粉末とを、Seが、 $Se / (Se + Cu + In + Ga)$ の原子比で、50.1～60%含有する量で混合して混合粉末を得る工程と、前記混合粉末を真空または不活性ガス雰囲気中でホットプレスして焼結体を作製する工程とを備えた薄膜形成用スパッタリングターゲットの製造方法。
- [請求項9] Cu-Se合金粉末と、In-Bi合金粉末と、Cu-Ga合金粉末と、Se粉末又はIn-Se合金粉末、Ga-Se合金粉末とを、Seが、 $Se / (Se + Cu + In + Ga)$ の原子比で、50.1～60%含有する量で混合して混合粉末を得る工程と、前記混合粉末を真空または不活性ガス雰囲気中でホットプレスして焼結体を作製する工程とを備えた薄膜形成用スパッタリングターゲットの製造方法。
- [請求項10] Cu-In合金粉末と、Cu粉末と、Cu-In-Ga合金粉末と、Se粉末又はCu-Se合金粉末、In-Se合金粉末、Ga-Se合金粉末とを、Seが、 $Se / (Se + Cu + In + Ga)$ の原子比で、50.1～60%含有する量で混合して混合粉末を得る工程と、前記混合粉末を真空または不活性ガス雰囲気中でホットプレスして焼結体を作製する工程とを備えた薄膜形成用スパッタリングターゲットの製造方法。
- [請求項11] 前記混合粉末を得る工程では、NaF、Na₂S、Na₂Se及びNa₂SeO₃のうちの少なくとも1種の化合物粉末が混合されることを特徴とする請求項6乃至10のいずれか一項に記載の薄膜形成用スパッタリングターゲットの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/34(2006.01)i, H01L31/06(2012.01)n

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)

C23C14/34, H01L31/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2012/042959 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 05 April 2012 (05.04.2012), claim 1; paragraphs [0028] to [0052] & US 2013/0168241 A1 & KR 10-2013-0023399 A & CN 103108977 A & TW 201213566 A	1, 2 3-5 6-11
X Y A	JP 2010-215499 A (Jun-Wen CHUNG), 30 September 2010 (30.09.2010), paragraphs [0030], [0035], [0039] to [0049] & US 2010/0227066 A1 & DE 102010009734 A & TW 201033376 A	1, 2 3-5 6-11

☒ 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
21 January, 2014 (21.01.14)

Date of mailing of the international search report
04 February, 2014 (04.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079841

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	CN 101661971 A (Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences), 03 March 2010 (03.03.2010), claims; examples 1 to 3 (Family: none)	1,2 3-5 6-11
Y A	WO 2011/052574 A1 (Canon Anelva Corp.), 05 May 2011 (05.05.2011), paragraphs [0025] to [0027], [0054] (Family: none)	1-5 6-11
Y A	WO 2012/002337 A1 (Kobelco Research Institute, Inc.), 05 January 2012 (05.01.2012), paragraphs [0020] to [0023] & JP 2012-12229 A & US 2013/0098758 A1 & EP 2589571 A1 & CN 102985358 A & KR 10-2013-0040961 A & TW 201215686 A	1-5 6-11
Y	WO 2011/083646 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 14 July 2011 (14.07.2011), claims; paragraphs [0004], [0018], [0022], [0036] to [0041] & US 2012/0286219 A1 & CN 102712996 A & TW 201127971 A & KR 10-2012-0094075 A	3-5
Y	T. NAKADA, et al., Impacts of Sb and Bi incorporations on CIGS thin films and solar cells, 2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2011, vol.5, p.3531-3535	5
P,X	WO 2013/069710 A1 (Mitsubishi Materials Corp.), 16 May 2013 (16.05.2013), claims; paragraphs [0033], [0054] to [0061] & JP 2013-100589 A	1-4,6,8,10, 11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C14/34(2006.01)i, H01L31/06(2012.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C14/34, H01L31/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	WO 2012/042959 A1（J X 日鉱日石金属株式会社）2012.04.05, 請求項 1, [0 0 2 8] - [0 0 5 2] & US 2013/0168241 A1 & KR 10-2013-0023399 A & CN 103108977 A & TW 201213566 A	1, 2 3-5 6-11
X Y A	JP 2010-215499 A（鍾 潤文）2010.09.30, 【0 0 3 0】, 【0 0 3 5】, 【0 0 3 9】 - 【0 0 4 9】 & US 2010/0227066 A1 & DE 102010009734 A & TW 201033376 A	1, 2 3-5 6-11

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

安齋 美佐子

4 G

9 4 3 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	CN 101661971 A (中国科学院电工研究所) 2010. 03. 03, 特許請求の範囲, 実施例 1 - 3 (ファミリーなし)	1, 2 3-5 6-11
Y A	WO 2011/052574 A1 (キヤノンアネルバ株式会社) 2011. 05. 05, [0 0 2 5] - [0 0 2 7], [0 0 5 4] (ファミリーなし)	1-5 6-11
Y A	WO 2012/002337 A1 (株式会社コベルコ科研) 2012. 01. 05, [0 0 2 0] - [0 0 2 3] & JP 2012-12229 A & US 2013/0098758 A1 & EP 2589571 A1 & CN 102985358 A & KR 10-2013-0040961 A & TW 201215686 A	1-5 6-11
Y	WO 2011/083646 A1 (J X 日鉱日石金属株式会社) 2011. 07. 14, 請求の範囲, [0 0 0 4], [0 0 1 8], [0 0 2 2], [0 0 3 6] - [0 0 4 1] & US 2012/0286219 A1 & CN 102712996 A & TW 201127971 A & KR 10-2012-0094075 A	3-5
Y	T. NAKADA, et al., Impacts of Sb and Bi incorporations on CIGS thin films and solar cells, 2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2011, vol. 5, p. 3531-3535	5
P, X	WO 2013/069710 A1 (三菱マテリアル株式会社) 2013. 05. 16, 請求の範囲, [0 0 3 3], [0 0 5 4] - [0 0 6 1] & JP 2013-100589 A	1-4, 6, 8, 10, 11