(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
2016 年 1 月 28 日(28.01.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/013514 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) *C22C 9/00* (2006.01)
B22D 11/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070549

(22) 国際出願日: 2015 年 7 月 17 日(17.07.2015)

(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 2014-151128 2014 年 7 月 24 日(24.07.2014) 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: 矢野 翔一郎(YANO Shoichiro); 〒9718101 福島県いわき市小名浜字吹松１５－２ 三菱マテリアル株式会社 銅加工開発センター内 Fukushima (JP). 園畠 喬(SONOHATA Takashi); 〒 9718101 福島県いわき市小名浜字吹松１５－２ 三菱マテリアル株式会社 銅加工開発センター内 Fukushima (JP). 加藤 慎司(KATO Shinji); 〒 6691339 兵庫県三田市テクノパーク１２－６ 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).

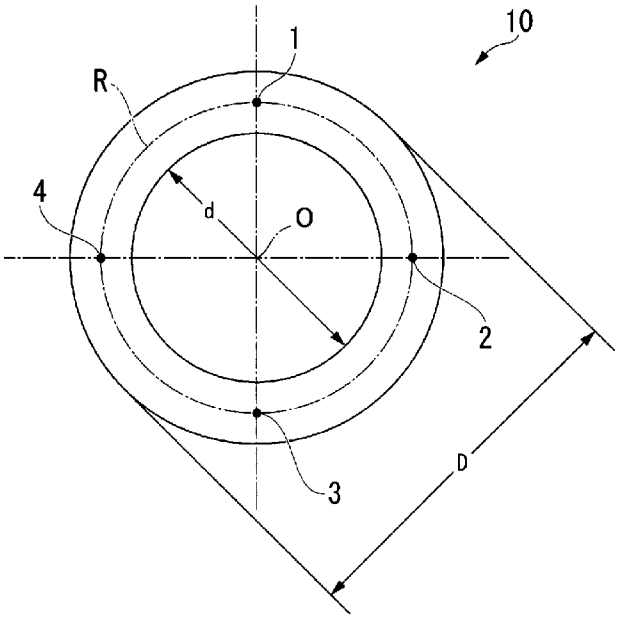
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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, ST, 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**: CU-GA ALLOY CYLINDRICAL SPUTTERING TARGET AND CU-GA ALLOY CYLINDRICAL INGOT

(54) 発明の名称 : Ｃｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲット及びＣｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊



(57) **Abstract**: A Cu-Ga alloy cylindrical sputtering target that forms a cylindrical shape extending along an axial line (O), wherein: the Cu-Ga alloy cylindrical sputtering target includes Ga in a range of 18 - 35 atomic percent with the remainder being Cu and inevitable impurities; the difference in measured values for Ga concentration on the same circumference in a cross-section orthogonal to the axial line (O) is within 1.0 atomic percent; and the average value for Ga concentration in the cross-section is calculated, and the difference in the average value for Ga concentration calculated in each of a plurality of cross-sections on the axial line is within a range of 1.5 atomic percent.

(57) 要約: 軸線（Ｏ）に沿って延在する円筒状をなすＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲットであって、Ｇａを１８原子％以上３５原子％以下の範囲内で含み、残部がＣｕ及び不可避不純物からなり、軸線（Ｏ）に対して直交する断面の同一円周上におけるＧａ濃度の測定値の差が１．０原子％以内とされるとともに、断面におけるＧａ濃度の平均値を算出し、前記軸線方向の複数の前記断面でそれぞれ算出されたＧａ濃度の平均値の差が１．５原子％以下の範囲内とされている。

WO 2016/013514 A1

明　細　書

発明の名称 ：

Ｃｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲット及びＣｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊

技術分野

[0001] Ｃｕ－Ｇａ合金の薄膜をスパッタによって成膜する際に用いられるＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲット、及び、このＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲットの素材となるＣｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊に関するものである。

本願は、２０１４年７月２４日に、日本に出願された特願２０１４－１５１１２８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] 従来、化合物半導体からなる薄膜太陽電池として、Ｃｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ四元系合金薄膜からなる光吸収層を備えたＣＩＧＳ系太陽電池が広く提供されている。

ここで、Ｃｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ四元系合金薄膜からなる光吸収層を形成する方法として、蒸着法により成膜する方法が知られている。蒸着法によって成膜された光吸収層を備えた太陽電池は、エネルギー交換効率が高いといった利点を有しているものの、成膜速度が遅く、生産効率が低いといった問題があった。

[0003] そこで、Ｃｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ四元系合金薄膜からなる光吸収層を形成する方法として、Ｉｎ膜とＣｕ－Ｇａ膜との積層膜を形成し、この積層膜をＳｅ雰囲気中で熱処理して、上述の積層膜をセレン化する方法が提供されている。ここで、Ｉｎ膜及びＣｕ－Ｇａ膜を形成する際には、ＩｎスパッタリングターゲットＣｕ－Ｇａ合金スパッタリングターゲットを用いたスパッタ法が適用される。

[0004] Ｃｕ－Ｇａ合金スパッタリングターゲットとしては、例えば特許文献１－

３には、溶解法によって製造された平板型スパッタリングターゲット、及び、円筒型スパッタリングターゲットが提案されている。なお、特許文献２、３においては、連続鋳造法によって円筒型スパッタリングターゲットの素材となる円筒型鋳塊を製造している。

ここで、円筒型スパッタリングターゲットは、その外周面がスパッタ面とされており、ターゲットを回転しながらスパッタを実施することから、平板型スパッタリングターゲットを用いた場合に比べて連続成膜に適しており、かつ、スパッタリングターゲットの使用効率に優れるといった利点を有している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開２０１２－１４４７８７号公報（Ａ）

特許文献2：国際公開第２０１３／０３１３８１号パンフレット（Ａ）

特許文献3：日本国特開２０１３－０７６１２９号公報（Ａ）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、連続鋳造法によってＣｕ－Ｇａ合金スパッタリングターゲットの素材となるＣｕ－Ｇａ合金鋳塊を製造した場合、鋳造時における鋳付き及び鋳離れによって局所的に鋳塊と鋳型との間の熱伝達率が変化し、Ｇａの濃度偏析が発生することがある。特に、Ｇａ濃度が高いＣｕ－Ｇａ合金においては、上述の濃度偏析が顕著となる。このため、特許文献２、３で得られるＣｕ－Ｇａ合金スパッタリングターゲットにおいては、Ｇａの濃度偏析が十分に解消されていなかった。また、Ｃｕ－Ｇａ合金は、脆性材料であることから、鋳造後に熱間加工等によってＧａの濃度偏析を解消することは難しく、鋳塊においてＧａの濃度偏析を解消することが重要であるという知見を得た。

[0007] ここで、Ｃｕ－Ｇａ合金は、Ｇａの含有量に応じてζ相、γ相などの金属

間化合物相が生成することになる。このため、上述のようにＣｕ－Ｇａ合金スパッタリングターゲットにおいてＧａの濃度偏析が生じた場合、スパッタ面においてζ相、γ相などの金属間化合物相の割合が局所的に変化してしまうおそれがあった。このようなＣｕ－Ｇａ合金スパッタリングターゲットを用いて成膜した場合、成膜された薄膜の膜厚及び組成にばらつきが生じ、太陽電池としての性能が確保できなくなるおそれがあった。

[0008] この発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、Ｇａの濃度偏析が少なく、膜厚及び組成が均一な薄膜を安定して成膜可能なＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲット、及び、このＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲットの素材となるＣｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊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

[0009] 上記の課題を解決するために、本発明に係るＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲットは、軸線に沿って延在する円筒状をなすＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲットであって、Ｇａを１８原子％以上３５原子％以下の範囲内で含み、残部がＣｕ及び不可避不純物からなり、前記軸線に対して直交する断面の同一円周上におけるＧａ濃度の測定値の差が１．０原子％以内とされるとともに、前記断面におけるＧａ濃度の平均値を算出し、前記軸線方向の複数の前記断面でそれぞれ算出されたＧａ濃度の平均値の差が１．５原子％以下の範囲内とされていることを特徴としている。

[0010] このような構成とされた本発明のＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲットによれば、軸線に対して直交する断面の同一円周上におけるＧａ濃度の測定値の差が１．０原子％以内とされているので、円周上におけるＧａ濃度のばらつきが十分に抑制されており、Ｇａを１８原子％以上３５原子％以下の範囲内と比較的多く含有した場合であっても、ζ相、γ相などの金属間化合物相の割合が安定することになる。

そして、前記軸線方向の複数の前記断面でそれぞれ算出されたＧａ濃度の平均値の差が１．５原子％以下の範囲内とされているので、軸線方向におけ

るＧａ濃度のばらつきが十分に抑制され、スパッタレートが安定することになり、膜厚及び組成が均一な薄膜を安定して成膜することが可能となる。また、前記軸線方向の複数の前記断面でそれぞれ算出されたＧａ濃度の平均値の差は１．０原子％以下であることがより好ましい。

[0011] 本発明に係るＣｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊は、軸線に沿って延在する円筒状をなし、Ｃｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲットとして用いられるＣｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊であって、Ｇａを１８原子％以上３５原子％以下の範囲内で含み、残部がＣｕ及び不可避不純物からなり、前記軸線に対して直交する断面の同一円周上におけるＧａ濃度の測定値の差が１．０原子％以内とされるとともに、前記断面におけるＧａ濃度の平均値を算出し、前記軸線方向の複数の前記断面でそれぞれ算出されたＧａ濃度の平均値の差が１．５原子％以下の範囲内とされていることを特徴としている。

[0012] このような構成とされた本発明のＣｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊によれば、鋳塊の段階で、軸線に対して直交する断面の同一円周上におけるＧａ濃度の測定値の差が１．０原子％以内、前記軸線方向の複数の前記断面でそれぞれ算出されたＧａ濃度の平均値の差が１．５原子％以下の範囲内と、Ｇａの濃度偏析が抑制されているので、上述したＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲットを確実に製造することが可能となる。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、Ｇａの濃度偏析が少なく、膜厚及び組成が均一な薄膜を安定して成膜可能なＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲット、及び、このＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲットの素材となるＣｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1A]本発明の一実施形態に係るＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲットの概略説明図であり、軸線方向に直交する断面図である。

[図1B]本発明の一実施形態に係るＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲットの概略説明図であり、軸線方向に直交する側面図である。

[図2]本発明の一実施形態に係るＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲットの製造方法の一例を示すフロー図である。

[図3]本発明の一実施形態であるＣｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊を製造する際に用いられる連続鋳造装置の一例を示す説明図である。

[図4]実施例において、成膜したＣｕ－Ｇａ合金膜の膜厚を測定する方法を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下に、本発明の実施形態に係るＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲット１０、及び、このＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲット１０の素材となるＣｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊２０について、添付した図を参照して説明する。

本実施形態に係るＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲット１０は、例えば太陽電池においてＣｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ四元系合金薄膜からなる光吸収層を形成するために、Ｃｕ－Ｇａ合金薄膜をスパッタによって成膜する際に用いられるものである。

[0016] このＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲット１０は、図１Ａおよび図１Ｂに示すように、軸線Ｏに沿って延在する円筒形状をなしており、例えば外径Ｄが１００ｍｍ≦Ｄ≦２００ｍｍの範囲内、内径ｄが５０ｍｍ≦ｄ≦１５０ｍｍの範囲内、軸線Ｏ方向長さＬが１００ｍｍ≦Ｌ≦３０００ｍｍの範囲内とされている。

ここで、Ｃｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲット１０の外周面が、スパッタ面とされる。

[0017] このＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲット１０は、成膜される薄膜に応じた組成とされており、具体的には、Ｇａの含有量が１８原子％以上３５原子％以下の範囲内とされ、残部がＣｕ及び不可避不純物からなるＣｕ－Ｇａ合金で構成されている。

本実施形態では、上述のように、Ｇａの含有量が１８原子％以上３５原子％以下と比較的多くなっているので、Ｇａの濃度偏析が生じて、ζ相、γ相

などの金属間化合物相の割合が変動するおそれがある。

[0018] ここで、本実施形態であるＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲット１０においては、軸線Ｏに対して直交する断面の同一円周上におけるＧａ濃度の測定値の差が１．０原子％以内とされている。

本実施形態では、図１Ａに示すように、軸線Ｏに対して直交する断面の同一円周Ｒ上に位置する測定点１、測定点２、測定点３、測定点４におけるＧａ濃度の測定値の差が１．０原子％以内とされているのである。なお、本実施形態では、測定点１、測定点２、測定点３、測定点４は９０°間隔に設定されている。円周Ｒは、軸線Ｏに対して直交するＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲット１０の断面上の円周であって、その中心点は軸線Ｏと交わる点である。

[0019] また、本実施形態であるＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲット１０においては、軸線Ｏに対して直交する断面におけるＧａ濃度の平均値を算出した場合に、軸線Ｏ方向の複数の前記断面でそれぞれ算出されたＧａ濃度の平均値の差が１．５原子％以下の範囲内とされている。

本実施形態では、図１Ａおよび図１Ｂに示すように、軸線Ｏに対して直交する断面Ａの同一円周Ｒ上に位置する測定点１、２、３、４のＧａ濃度の平均値、軸線Ｏに対して直交する断面Ｂの同一円周Ｒ上に位置する測定点１、２、３、４のＧａ濃度の平均値、及び軸線Ｏに対して直交する断面Ｃの同一円周Ｒ上に位置する測定点１、２、３、４のＧａ濃度の平均値の差が、１．５原子％以下の範囲内とされている。なお、本実施形態では、断面Ａ、断面Ｂ、断面Ｃは、軸線Ｏ方向に３００ｍｍ間隔に設定されている。

[0020] 次に、上述した構成のＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲット１０の製造方法の一実施形態について、図２のフロー図を参照して説明する。

本実施形態であるＣｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊２０を鋳造する鋳造工程Ｓ０１と、このＣｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊２０に対して熱処理を実施する熱処理工程Ｓ０２と、熱処理工程Ｓ０２を実施したＣｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊２０に対して機械加工を行う機械加工工程Ｓ０３と、を備えている。

[0021] 鋳造工程Ｓ０１においては、縦型連続鋳造装置や横型連続鋳造装置等の各種連続鋳造装置を用いて、Ｃｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊２０を連続的に製出し、所定の長さに切断する。

ここで、鋳造工程Ｓ０１において用いられる連続鋳造装置３０について図３を参照して説明する。

この連続鋳造装置３０は、鋳造炉３１と、鋳造炉３１に連結された連続鋳造用鋳型４０と、連続鋳造用鋳型４０から製出されたＣｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊２０を引き抜くピンチロール３８と、を備えている。

[0022] 鋳造炉３１は、溶解原料を加熱溶解して所定の組成の銅溶湯を製出して保持するものであり、溶解原料及び銅溶湯が保持される坩堝３２と、この坩堝３２を加熱する加熱手段（図示なし）と、を備えている。

ピンチロール３８は、連続鋳造用鋳型４０から製出されるＣｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊２０を挟み込み、引き抜き方向Ｆへ引き抜くものである。本実施形態では、Ｃｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊２０を間欠的に引き抜く構成とされている。

[0023] 連続鋳造用鋳型４０は、供給された銅溶湯が注入される筒状のモールド４１と、このモールド４１内に挿入されるマンドレル４５と、モールド４１を冷却する冷却部４８と、を備えている。ここで、本実施形態では、図３に示すように、連続鋳造用鋳型４０の一方側（図３において左側）に鋳造炉３１が配置されている。

冷却部４８は、図３に示すように、モールド４１の外周側に配設された水冷ジャケットとされており、冷却水を循環させることでモールド４１を冷却する構成とされている。

[0024] モールド４１は、概略筒状をなしており、本実施形態では、図３に示すように、一方側（図３において左側）が大径部４２とされ、他方側（図３において右側）が小径部４３とされた２段筒状をなしている。なお、小径部４３は、他方側に向かうにしたがい漸次径が小さくなるようにテーパ形状とされている。本実施形態では、図３に示すように、モールド４１の小径部４３の

外周側に、上述の冷却部４８が配設されている。

[0025] モールド４１には、一方側から他方側に向けて貫通する貫通孔が設けられており、この貫通孔の一方側からマンドレル４５が挿入されている。すると、マンドレル４５は、モールド４１の貫通孔の内壁から間隔をあけて配置され、モールド４１内には、断面円環状をなすキャビティが画成されることになる。

[0026] ここで、本実施形態では、ピンチロール３８によってＣｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊２０が間欠的に引き抜かれており、間欠引き抜き条件は以下のように設定されている。

モールド４１に対する瞬間移動速度Ｖ１（ｍｍ／ｓｅｃ）、モールド４１に対する１周期当たりの移動距離Ｍ（ｍｍ）、停止時間Ｔ１（ｓｅｃ）とした場合に、Ｘ＝（Ｖ１×Ｍ）／Ｔ１が、０．１≦Ｘ≦２５０の範囲内とされている。

[0027] 上述のようにして製造された本実施形態であるＣｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊２０においては、上述したＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲット１０と同様に、軸線Ｏに対して直交する断面の同一円周上におけるＧａ濃度の測定値の差が１．０原子％以内とされるとともに、軸線Ｏ方向の複数の断面でそれぞれ算出されたＧａ濃度の平均値の差が１．５原子％以下の範囲内とされている。すなわち、Ｃｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊２０の時点において、Ｇａの濃度偏析が抑制されているのである。

[0028] 以上のような構成とされた本実施形態であるＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲット１０によれば、軸線Ｏに対して直交する断面の同一円周上におけるＧａ濃度の測定値の差が１．０原子％以内とされており、具体的には、図１Ａに示すように、軸線Ｏに対して直交する断面の同一円周Ｒ上において９０°間隔に位置する測定点１、測定点２、測定点３、測定点４におけるＧａ濃度の測定値の差が１．０原子％以内とされているので、円周上におけるＧａ濃度のばらつきが十分に抑制されており、Ｇａを１８原子％以上３５原子％以下の範囲内で含有した場合であっても、ζ相、γ相などの金属

間化合物相の割合が安定することになる。

[0029] また、軸線Ｏ方向の複数の断面でそれぞれ算出されたＧａ濃度の平均値の差が１．５原子％以下の範囲内とされており、具体的には、軸線Ｏ方向に３００ｍｍ間隔で位置する複数の断面Ａ、Ｂ、Ｃにおいて、上述の測定点１、測定点２、測定点３、測定点４で測定したＧａ濃度から算出されたＧａ濃度の平均値の差が１．５原子％以下の範囲内とされているので、軸線Ｏ方向におけるＧａ濃度のばらつきが十分に抑制され、ζ相、γ相などの金属間化合物相の割合が局所的に変化せずにスパッタレートが安定することになり、膜厚及び組成が均一な薄膜を安定して成膜することが可能となる。

[0030] さらに、本実施形態であるＣｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊２０によれば、軸線に対して直交する断面の同一円周上におけるＧａ濃度の測定値の差が１．０原子％以内とされるとともに、軸線方向の複数の前記断面でそれぞれ算出されたＧａ濃度の平均値の差が１．５原子％以下の範囲内とされており、Ｃｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊２０の時点において、Ｇａの濃度偏析が抑制されているので、本実施形態であるＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲット１０を確実に製造することが可能となる。

[0031] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

例えば、本実施形態では、太陽電池においてＣｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ四元系合金薄膜からなる光吸収層を形成するために、Ｃｕ－Ｇａ合金薄膜をスパッタによって成膜する際に用いられるものとして説明したが、これに限定されることなく、他の用途に使用されるＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲットであってもよい。

[0032] また、本実施形態では、図３に示すように、鋳塊を水平方向に引き抜く連続鋳造装置によってＣｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊を製造するものとして説明したが、これに限定されることはなく、鋳塊を下方へ引き抜く連続鋳造装置や鋳塊を上方へ引き抜く連続鋳造装置を用いて、Ｃｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊を

製造してもよい。

[0033] さらに、Ｃｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲットの外径、内径、軸線Ｏ方向長さＬは、本実施形態で規定したものに限定されることはなく、スパッタリング装置等に応じて任意のサイズとすることができる。

また、Ｇａ濃度の測定位置や測定数についても、本実施形態に限定されることはなく、要求される特性に応じて設定することが好ましい。

実施例

[0034] 以下に、本発明の有効性を確認するために行った確認実験の結果について説明する。

図３に示す連続鋳造装置により、Ｃｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊を連続鋳造し、外径Ｄ：１７０ｍｍ、内径ｄ：１２０ｍｍ、軸線方向長さＬ：６００ｍｍのＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲットを製造した。なお、連続鋳造装置における間欠引き抜きの条件を変更することにより、Ｇａの濃度偏析を変動させた。

[0035] ＜Ｇａ濃度測定＞

上述のＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲットにおいて、図１Ａおよび図１Ｂに示す位置において、Ｇａ濃度をそれぞれ測定し、各断面におけるＧａ濃度の平均値を算出した。なお、Ｇａ濃度は、以下の手順で測定した。図１Ａにおいて、φ（（Ｄ＋ｄ）／２）となる同一円周上の１（０°）、２（９０°）、３（１８０°）、４（２７０°）の各々４点からφ１５の範囲内でボーリングサンプルを採取し、ＩＣＰ質量分析装置にてＧａ濃度を測定し、同様の測定を図１ＢにおけるＡ（０ｍｍ）、Ｂ（３００ｍｍ）、Ｃ（６００ｍｍ）の３箇所にて実施した。測定結果を表１に示す。

[0036] ＜膜厚のばらつき＞

上述のＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲットを用いて、Ｃｕ－Ｇａ合金膜を成膜した。５００ｍｍ×５００ｍｍ厚み１．１ｍｍのガラス（基板）の上に図４のようにマスクを施し、マグネトロンスパッタ装置を用いて、投入電力５ｋＷ／ｍの直流スパッタにより、目標膜厚５００ｎｍでＣｕ

－Ｇａ合金膜を成膜した。なお、スパッタ時のＡｒ圧力を０．５Ｐａとし、ターゲット－基板間距離を６０ｍｍとし、成膜時の基板加熱を実施しなかった。

成膜後にマスクをはがし、成膜されたＣｕ－Ｇａ合金膜の膜厚を、膜の付着している箇所と膜の付着していない箇所の段差を段差計ＤＥＫＴＡＫ－ＸＴにて読み取ることにより測定した。測定は図４の（１）～（９）の９点で行い、目標膜厚（５００ｎｍ）に対する膜厚の最大値と最小値の差を評価した。評価結果を表１に示す。

[0037] [表1]

		軸線方向		Ga 濃度 （原子%）							膜厚のばらつき（%）
		断面位置		測定値				測定値最大差	断面の平均値	平均値最大差	
		（mm）		1	2	3	4				
本発明例	1	A	0	22.0	21.8	21.5	22.1	0.6	21.9	0.9	2.9
		B	300	22.8	22.6	22.4	23.0	0.6	22.7		
		C	600	23.2	22.5	22.3	23.0	0.9	22.8		
	2	A	0	26.9	26.5	26.8	26.8	0.4	26.8	0.9	3.9
		B	300	27.4	27.5	27.8	27.7	0.4	27.6		
		C	600	27.9	27.9	27.5	27.3	0.6	27.7		
	3	A	0	28.9	27.9	28.5	28.4	1.0	28.4	0.7	3.6
		B	300	28.0	27.4	28.0	27.4	0.6	27.7		
		C	600	27.9	27.3	27.8	28.3	1.0	27.8		
	4	A	0	29.1	29.3	29.7	28.6	0.6	29.4	0.5	1.7
		B	300	30.1	30.2	29.3	29.7	0.9	29.8		
		C	600	29.9	29.8	29.0	30.0	1.0	29.7		
	5	A	0	31.0	30.9	31.5	30.9	0.6	31.1	1.4	4.5
		B	300	30.7	30.9	30.5	30.4	0.5	30.6		
		C	600	29.8	29.4	29.7	29.7	0.4	29.7		
比較例	1	A	0	27.5	27.3	26.8	26.8	0.7	27.1	2.4	7.8
		B	300	29.0	29.8	29.7	29.6	0.8	29.5		
		C	600	29.3	28.2	27.3	27.2	2.1	28.0		
	2	A	0	25.5	26.1	27.0	25.8	1.5	26.1	0.6	6.0
		B	300	27.0	25.8	26.7	27.2	1.4	26.7		
		C	600	26.4	25.5	25.5	27.5	2.0	26.2		
	3	A	0	30.7	30.9	30.5	30.3	0.6	31.0	2.6	8.8
		B	300	29.3	29.0	28.4	28.7	0.9	28.9		
		C	600	27.4	27.9	28.3	28.3	0.8	28.0		

[0038] 表１に示すように、Ｇａの濃度偏析が大きい比較例１－３においては、膜

厚の最大値と最小値の差が目標膜厚に対して大きく、膜厚のばらつきが認められた。Ｇａの濃度偏析により、ζ相、γ相などの金属間化合物相の割合がスパッタ面内で変動しており、スパッタレートが部分的に異なっていたためと推測される。

これに対して、Ｇａの濃度偏析が抑制された本発明例１－３においては、膜厚のばらつきが十分に抑制されており、Ｃｕ－Ｇａ合金膜を安定して成膜可能であることが確認された。

産業上の利用可能性

[0039] Ｃｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ四元系合金薄膜の成膜効率をより高めることが可能となり、その結果、ＣＩＧＳ系太陽電池をより高効率で製造することができるようになる。

符号の説明

[0040] １０ Ｃｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲット

２０ Ｃｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊

請求の範囲

[請求項1] 軸線に沿って延在する円筒状をなすＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲットであって、

Ｇａを１８原子％以上３５原子％以下の範囲内で含み、残部がＣｕ及び不可避不純物からなり、

前記軸線に対して直交する断面の同一円周上におけるＧａ濃度の測定値の差が１．０原子％以内とされるとともに、

前記断面におけるＧａ濃度の平均値を算出し、前記軸線方向の複数の前記断面でそれぞれ算出されたＧａ濃度の平均値の差が１．５原子％以下の範囲内とされていることを特徴とするＣｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲット。

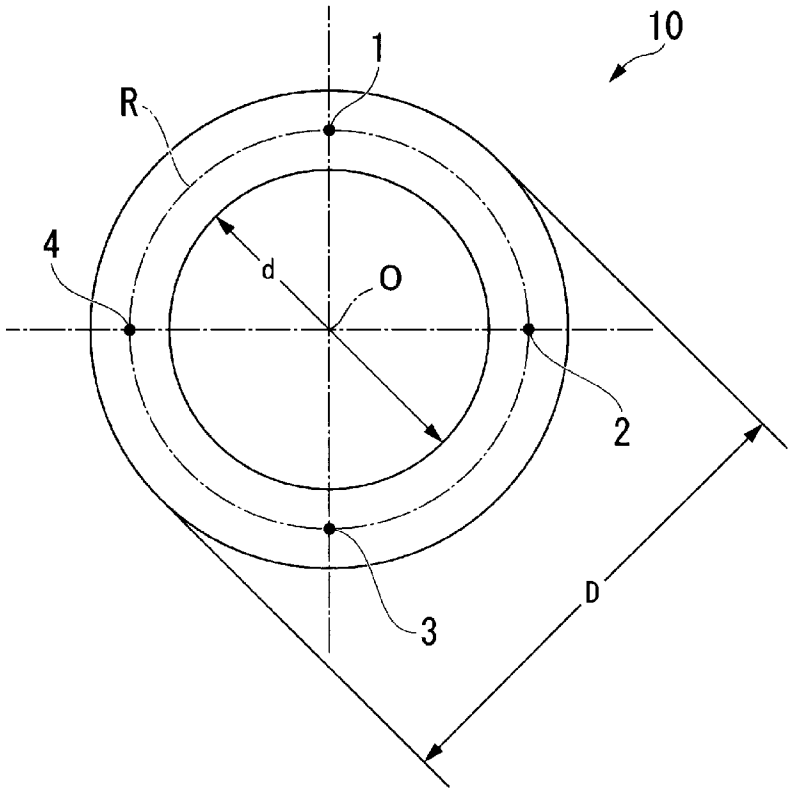
[請求項2] 軸線に沿って延在する円筒状をなし、Ｃｕ－Ｇａ合金円筒型スパッタリングターゲットとして用いられるＣｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊であって、

Ｇａを１８原子％以上３５原子％以下の範囲内で含み、残部がＣｕ及び不可避不純物からなり、

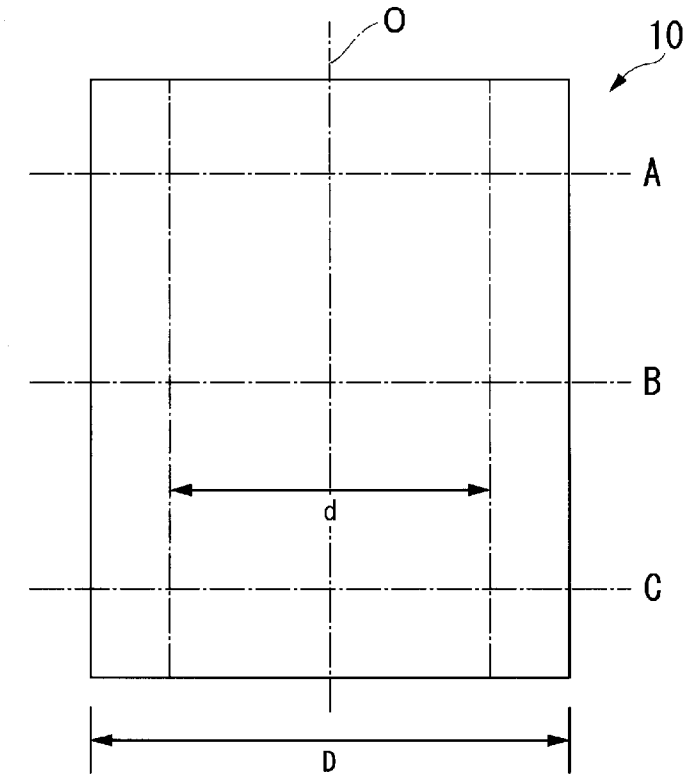
前記軸線に対して直交する断面の同一円周上におけるＧａ濃度の測定値の差が１．０原子％以内とされるとともに、

前記断面におけるＧａ濃度の平均値を算出し、前記軸線方向の複数の前記断面でそれぞれ算出されたＧａ濃度の平均値の差が１．５原子％以下の範囲内とされていることを特徴とするＣｕ－Ｇａ合金円筒型鋳塊。

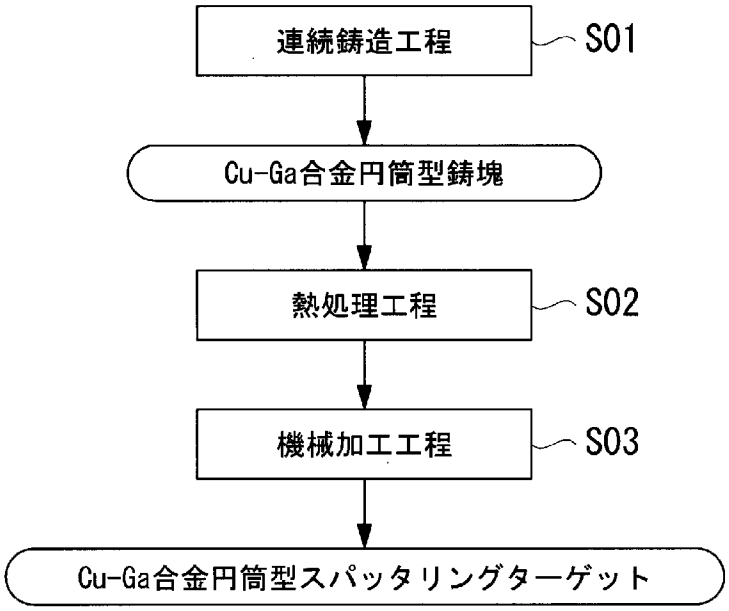
[図1A]



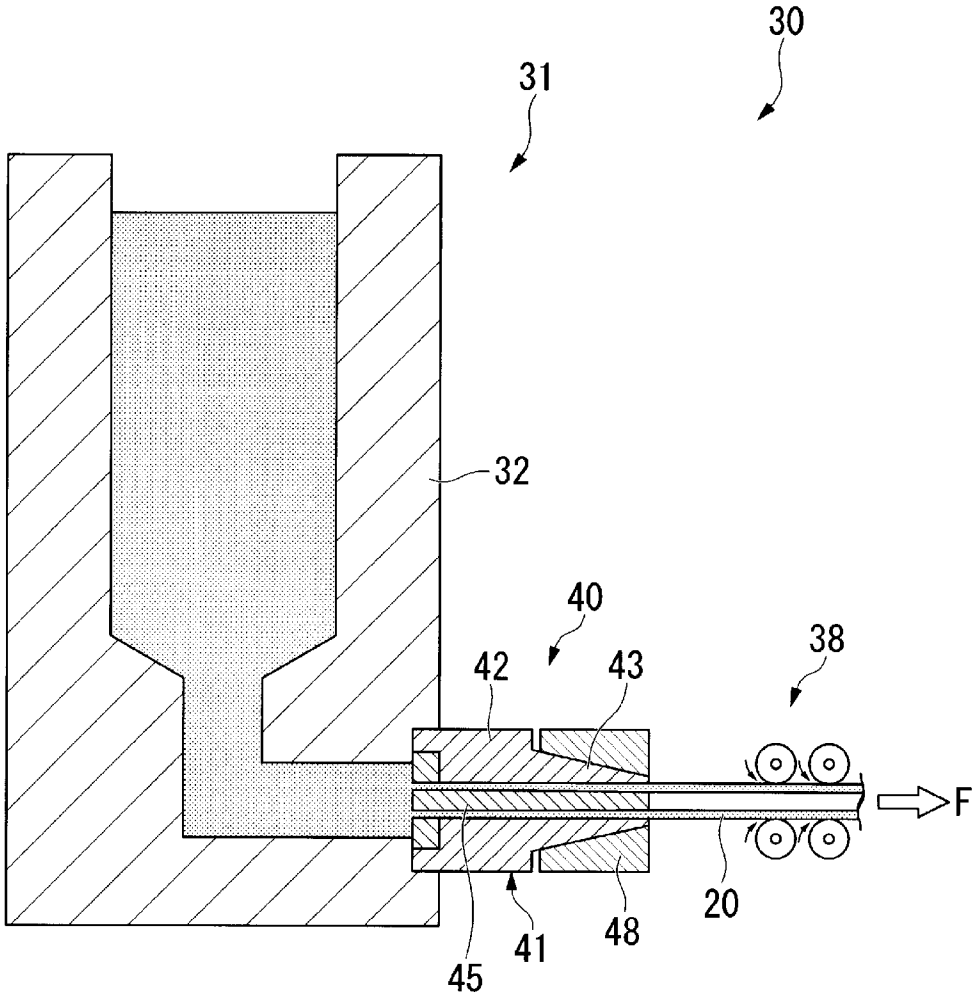
[図1B]



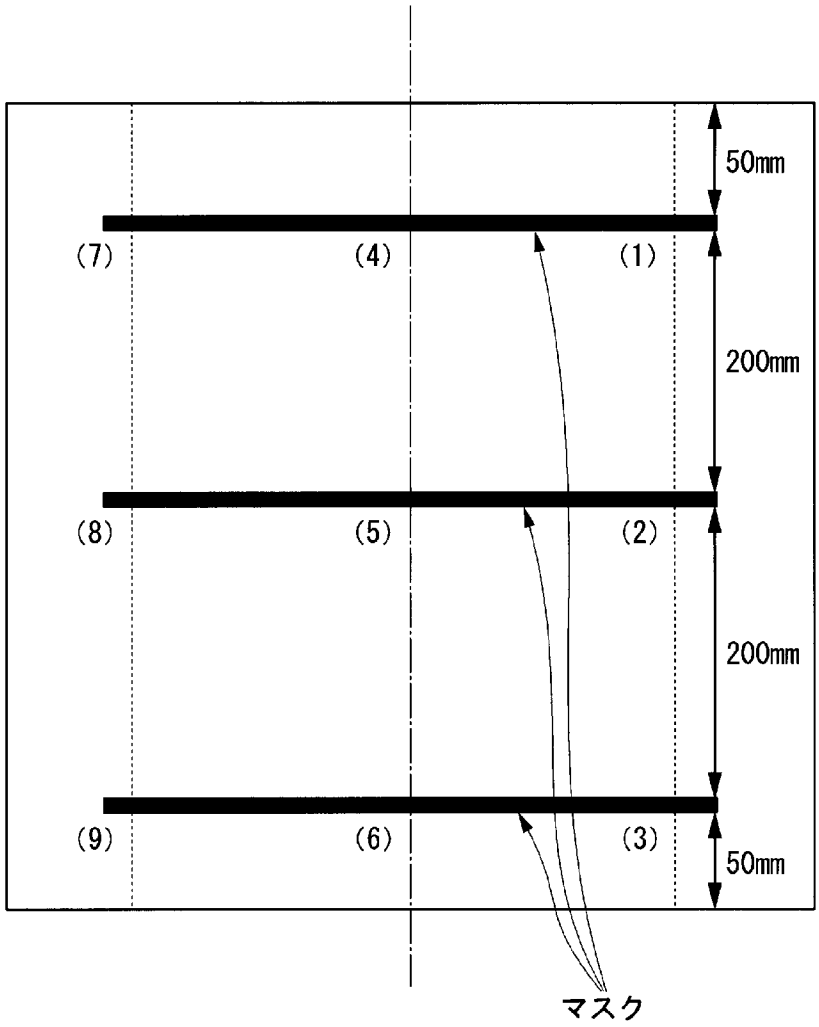
[図2]


連続鋳造工程
S01
Cu-Ga合金円筒型鋳塊
熱処理工程
S02
機械加工工程
S03
Cu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲット

[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/070549

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C14/34(2006.01)i, *B22D11/00*(2006.01)i, *C22C9/00*(2006.01)i

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, B22D11/00, C22C9/00

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/031381 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 07 March 2013 (07.03.2013), paragraphs [0014], [0024], [0041], [0044] to [0048], [0054]; fig. 1, 2 & JP 5519800 B2 & US 2014/0001039 A1 paragraphs [0023], [0040], [0076], [0080] to [0085], [0096]; fig. 1, 2 & EP 2684978 A1 & KR 10-2013-0094352 A & CN 103502505 A & KR 10-2014-0054427 A & TW 201309831 A	1,2
A	JP 2013-76129 A (Hitachi Cable Ltd.), 25 April 2013 (25.04.2013), (Family: none)	1,2

☒ 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	Date of mailing of the international search report
29 September 2015 (29.09.15)	06 October 2015 (06.10.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/070549

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-31508 A (Hitachi Metals, Ltd.), 16 February 2012 (16.02.2012), (Family: none)	1,2
P,X	WO 2014/115379 A1 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 31 July 2014 (31.07.2014), & JP 2014-141722 A & TW 201430155 A	1,2

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０７０５４９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C23C14/34(2006.01)i, B22D11/00(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i

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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C23C14/34, B22D11/00, C22C9/00

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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）

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	WO 2013/031381 A1（ＪＸ日鉱日石金属株式会社）2013.03.07, 段落 0014, 0024, 0041, 0044-0048, 0054, 図 1, 2, & JP 5519800 B2 & US 2014/0001039 A1 (pars. [0023], [0040], [0076], [0080]-[0085], [0096], figs. 1, 2) & EP 2684978 A1 & KR 10-2013-0094352 A & CN 103502505 A & KR 10-2014-0054427 A & TW 201309831 A	1, 2
A	JP 2013-76129 A（日立電線株式会社）2013.04.25, (ファミリーなし)	1, 2

☑　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	国際調査報告の発送日
２９．０９．２０１５	０６．１０．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｇ　５７９５
塩谷　領大
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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
A	JP 2012-31508 A (日立金属株式会社) 2012.02.16, (ファミリーなし)	1, 2
P, X	WO 2014/115379 A1 (住友金属鉱山株式会社) 2014.07.31, & JP 2014-141722 A & TW 201430155 A	1, 2