



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201126002 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：099138182

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 05 日

(51)Int. Cl. : **C23C14/34 (2006.01)**

(30)優先權：2009/11/06 日本 2009-255540

2010/10/28 日本 2010-241749

(71)申請人：三菱綜合材料股份有限公司 (日本) MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION
(JP)

日本

(72)發明人：張守斌 ZHANG, SHOUBIN (CN)；白井孝典 SHIRAI, YOSHINORI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

濺鍍靶及其製造方法

(57)摘要

為了提供一種可藉由濺鍍法形成良好地添加 Na 之 Cu-Ga 膜之濺鍍靶及其製造方法。濺鍍靶具有以下的成分組成：濺鍍靶中除了氟(F)以外的金屬成分，是含有 Ga：20~40at%、Na：0.05~1at%，剩餘部分為 Cu 及不可避免的雜質所構成，且 Na 是以 NaF 化合物的狀態來含有。此外，製作該濺鍍靶之方法，具備以下步驟：形成由 NaF 粉末和 Cu-Ga 粉末之混合粉末、或 NaF 粉末和 Cu-Ga 粉末和 Cu 粉末之混合粉末所構成的成形體，然後在真空、非活性氣體或還原氣氛中進行熱壓燒結的步驟。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201126002 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：099138182

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 05 日

(51)Int. Cl. : **C23C14/34 (2006.01)**

(30)優先權：2009/11/06 日本 2009-255540

2010/10/28 日本 2010-241749

(71)申請人：三菱綜合材料股份有限公司 (日本) MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION
(JP)

日本

(72)發明人：張守斌 ZHANG, SHOUBIN (CN)；白井孝典 SHIRAI, YOSHINORI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

濺鍍靶及其製造方法

(57)摘要

為了提供一種可藉由濺鍍法形成良好地添加 Na 之 Cu-Ga 膜之濺鍍靶及其製造方法。濺鍍靶具有以下的成分組成：濺鍍靶中除了氟(F)以外的金屬成分，是含有 Ga：20~40at%、Na：0.05~1at%，剩餘部分為 Cu 及不可避免的雜質所構成，且 Na 是以 NaF 化合物的狀態來含有。此外，製作該濺鍍靶之方法，具備以下步驟：形成由 NaF 粉末和 Cu-Ga 粉末之混合粉末、或 NaF 粉末和 Cu-Ga 粉末和 Cu 粉末之混合粉末所構成的成形體，然後在真空、非活性氣體或還原氣氛中進行熱壓燒結的步驟。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用來形成太陽電池的光吸收層之Cu-In-Ga-Se四元系合金膜之形成時所使用的濺鍍靶及其製造方法。

【先前技術】

近年來，使用化合物半導體之薄膜太陽電池開始實用化，該使用化合物半導體之薄膜太陽電池的基本構造，是在鹼石灰玻璃基板上形成作為正極之Mo電極層，在該Mo電極層上形成Cu-In-Ga-Se四元系合金膜所構成的光吸收層，在該Cu-In-Ga-Se四元系合金膜所構成的光吸收層上形成ZnS、CdS等所構成的緩衝層，在該緩衝層上形成作為負極之透明電極層。

關於上述Cu-In-Ga-Se四元系合金膜所構成的光吸收層之形成方法，藉由蒸鍍法成膜的方法是已知的，利用該方法所獲得的Cu-In-Ga-Se四元系合金膜所構成的光吸收層，雖具有高的能量轉換效率，但由於蒸鍍法成膜的速度慢，在大面積成膜的情況，膜厚之面內分布均一性不佳。因此，藉由濺鍍法來形成Cu-In-Ga-Se四元系合金膜所構成的光吸收層之方法被提出。

關於藉由濺鍍法來形成Cu-In-Ga-Se四元系合金膜的成膜方法，首先是使用In靶而藉由濺鍍形成In膜，在該In膜上使用Cu-Ga二元系合金靶進行濺鍍而形成Cu-Ga二元系合

金膜，將所獲得的In膜及Cu-Ga二元系合金膜所構成的積層膜在Se氣氛中進行熱處理而形成Cu-In-Ga-Se四元系合金膜之方法（所謂硒化法）已被提出（參照專利文獻1）。

另一方面，爲了提昇Cu-In-Ga-Se四元系合金膜所構成的光吸收層之發電效率，要求在該光吸收層添加Na。例如在非專利文獻1提出，一般而言前驅膜（Cu-In-Ga-Se四元系合金膜）中的Na含量爲0.1%左右。

〔專利文獻1〕日本特許第3249408號公報

〔非專利文獻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

【發明內容】

上述習知技術存在著以下的課題。

亦即，濺鍍法的情況，要將Na添加於濺鍍靶中非常困難。特別是專利文獻1所記載之使用上述硒化法來製造太陽電池時，爲了形成Cu-Ga膜是使用Cu-Ga靶，由於Na無法固溶於Cu，金屬Na的熔點（98℃）及沸點（883℃）非常低，且金屬Na非常容易氧化，因此要將金屬Na添加於Cu-Ga靶在很難實施。

本發明是有鑑於前述課題而開發完成的，其目的是爲了提供一種可藉由濺鍍法形成良好地添加Na之Cu-Ga膜之濺鍍靶及其製造方法。

本發明人等，爲了製造良好地添加Na之Cu-Ga靶而進

行深入研究。結果發現，只要不是以金屬 Na 而是以化合物狀態的 NaF 來添加於靶中，即可良好地添加 Na。

因此，本發明是根據上述見解而獲得的，為了解決上述課題而採用以下的構造。亦即，本發明之濺鍍靶，其特徵在於，具有以下的成分組成：濺鍍靶中除了氟（F）以外的金屬成分，是含有 Ga：20~40at%、Na：0.05~1at%，剩餘部分為 Cu 及不可避免的雜質所構成，且 Na 是以 NaF 化合物的狀態來含有。

依據該濺鍍靶，由於具有以下的成分組成：濺鍍靶中除了氟（F）以外的金屬成分，是含有 Ga：20~40at%、Na：0.05~1at%，剩餘部分為 Cu 及不可避免的雜質所構成，且 Na 是以 NaF 化合物的狀態來含有；因此藉由濺鍍法可形成：熔點（993℃）及沸點（1700℃）高且良好地含有 Na（有助於發電效率的提昇）之 Cu-Ga 膜。又該含有 Na 之 Cu-Ga 膜中的氟（F），藉由上述硒化法製程之高溫加熱處理（讓鹼石灰玻璃軟化的溫度以下，亦即 550℃ 左右以下），可從膜中完全地除去。

又將 Na 添加量設定在上述範圍內的理由在於，若 Cu-Ga 靶中的 Na 含量超過 Na：1at%，會將大量的氟（F）拉入膜中，造成在隨後的太陽電池製造步驟難以除去，同時膜中的 Na 含量變得過多，使 Cu-In-Ga-Se 膜的緻密性降低，而造成發電特性變差。另一方面，若 Cu-Ga 靶中的 Na 含量比 0.05at% 更少，膜中的 Na 量不足，無法獲得發電效率提昇效果。又 Cu-Ga 靶中的 Na 含量較佳為 0.1~0.5at%。

此外，本發明之濺鍍靶的特徵在於，具有NaF分散在靶材中的組織，且前述NaF的平均粒徑為 $5\mu\text{m}$ 以下。

在導電性的Cu-Ga靶中添加不具導電性之化合物狀態的NaF時，若與習知Cu-Ga靶同樣地進行直流濺鍍，起因於NaF之異常放電會經常發生。太陽電池的光吸收層非常厚（例如 $1000\sim 2000\text{nm}$ ），因此Cu-Ga的膜厚非常厚而需要進行長時間的濺鍍，若由於異常放電而必須停止濺鍍，成膜時間會變得非常長，若無法進行高速的直流濺鍍，太陽電池的量產會發生困難。爲了抑制如此般的異常放電，本發明之濺鍍靶是將靶材中的NaF粒子尺寸最佳化，而能進行與習知的Cu-Ga靶同樣的直流濺鍍。

亦即，依據本發明的濺鍍靶，由於具有NaF分散在靶材中的組織，且NaF的平均粒徑為 $5\mu\text{m}$ 以下，可抑制NaF造成的異常放電而進行穩定的直流濺鍍。由於所含的NaF爲絕緣物，若平均粒徑超過 $5\mu\text{m}$ ，異常放電會經常發生，而使直流濺鍍變得不穩定。因此，在本發明藉由將NaF的平均粒徑設定為 $5\mu\text{m}$ 以下，可抑制異常放電而進行穩定的直流濺鍍。

又爲了抑制異常放電，在使用SEM觀察靶截面時之 0.1mm^2 視野中的NaF粒子，當粒徑 $10\sim 40\mu\text{m}$ 的大型NaF粒子存在時宜爲3個以下。

此外，本發明的濺鍍靶之特徵在於，靶材中的Ga以Cu-Ga二元合金的形態來含有。

本發明人等發現，在添加NaF的情況，靶材中Ga單體

的存在會影響靶的耐濺蝕龜裂性。亦即，若在靶中含有Ga單體，含有NaF之Cu-Ga靶在燒結後的機械加工時，變得非常容易龜裂，而容易發生缺口等的加工缺陷。

為了解決此問題，本發明的濺鍍靶之特徵在於，靶材中的Ga是以Cu-Ga二元合金的形態來含有。亦即，藉由使Ga成為Cu-Ga的固溶體或金屬間化合物，在燒結後、機械加工後及濺鍍中，不致發生龜裂而能實現穩定的濺鍍。

本發明的濺鍍靶之製造方法，其特徵在於，是事先製作出NaF粉末和Cu-Ga粉末之混合粉末，或NaF粉末和Cu-Ga粉末和Cu粉末之混合粉末，使用該混合粉末進行以下三個製法。亦即

(1) 一種濺鍍靶之製造方法，其特徵在於，具有：使用上述混合粉末形成成形體，然後在真空、非活性氣體或還原氣氛中進行燒結的步驟。

(2) 一種濺鍍靶之製造方法，其特徵在於，具有：將上述混合粉末在真空或非活性氣體氣氛中進行熱壓的步驟。

(3) 一種濺鍍靶之製造方法，其特徵在於，具有：將上述混合粉末藉由熱均壓加工法(HIP法)進行燒結的步驟。

亦即，該等的濺鍍靶之製造方法，是利用粉末燒結法將上述混合粉末燒結，藉此讓NaF均一地分散分布。

另一方面，若利用熔解法來製造上述組成的濺鍍靶，在993℃以上NaF會熔融，由於其比重比Cu和Ga更低，會

偏析於熔融液表面，要在靶中讓 NaF 均一地分散變困難。此外，NaF 在常壓下，若加熱到 1000℃ 以上會激烈地蒸發，因此在使用熔解法（在 1000℃ 以上的溫度進行製造）的濺鍍靶中，起因於所添加的 NaF 之蒸發會造成其組成大幅變動。另一方面，藉由上述（1）～（3）的粉末燒結法所製作之本發明的濺鍍靶，由於 NaF 分散存在於 Cu-Ga 合金或 Cu-Ga 合金和 Cu 所構成的靶材中，在燒結後、以及燒結後的機械加工，甚至是在濺鍍中，都不會發生龜裂而能穩定地濺鍍。

此外，本發明的濺鍍靶之製造方法，其特徵在於，在上述（1）的製法中，前述成形體形成後的燒結是在 700~950℃ 進行。

此外，本發明的濺鍍靶之製造方法，其特徵在於，在上述（2）的製法中，在熱壓溫度 500~800℃ 進行。

此外，本發明的濺鍍靶之製造方法，其特徵在於，在上述（3）的製法中，前述熱均壓加工是在溫度：500~800℃、壓力：30~150MPa 的壓力下進行。

亦即，在該等本發明的濺鍍靶之製造方法，藉由在以上的條件進行燒結，可獲得：在濺鍍靶之機械加工中不會發生龜裂，又在濺鍍中很少發生異常放電之靶。

又在上述（1）的製造方法中將燒結溫度設定在上述範圍內的理由在於，若未達 700℃，靶密度無法充分地提高，濺鍍靶進行濺鍍之異常放電變多。另一方面，若燒結溫度超過 950℃，NaF 開始蒸發，靶組成會偏離目標組成。

又較佳溫度為 $700\sim 750^{\circ}\text{C}$ 的範圍內。

此外，在上述（2）的製造方法中將熱壓溫度設定在上述範圍內的理由在於，若未達 500°C ，靶密度無法充分地提高，濺鍍靶進行濺鍍之異常放電變多。另一方面，若熱壓溫度超過 800°C ，NaF會朝Cu-Ga合金和Cu粒子的粒界移動，而使燒結體的強度降低，在機械加工時和濺鍍中容易發生龜裂和缺口。又更佳的熱壓溫度為 $650\sim 750^{\circ}\text{C}$ 的範圍內。

此外，將上述（3）的熱均壓加工的燒結溫度設定在上述範圍內的理由在於，若未達 500°C 或未達 30MPa ，靶密度無法充分地提高，濺鍍靶進行濺鍍之異常放電變多。另一方面，若上述燒結溫度超過 800°C ，濺鍍靶的強度降低，在機械加工時和濺鍍中容易發生龜裂和缺口。又更佳的燒結溫度為 $550\sim 650^{\circ}\text{C}$ 的範圍內。

依據本發明可發揮以下的效果。

亦即，依據本發明之濺鍍靶及其製造方法，由於具有以下成分組成：濺鍍靶中除了氟（F）以外的金屬成分，是含有Ga： $20\sim 40\text{at}\%$ 、Na： $0.05\sim 1\text{at}\%$ ，剩餘部分為Cu及不可避免的雜質所構成，且Na是以NaF化合物的狀態來含有；因此藉由濺鍍法可形成：含有有助於發電效率提昇之Na的Cu-Ga膜。因此，藉由使用本發明之濺鍍靶之濺鍍法來形成光吸收層，可良好地添加Na，而製作發電效率高的太陽電池。

【實施方式】

以下說明，本發明的濺鍍靶及其製造方法之一實施形態。

本實施形態的濺鍍靶，係具有以下的成分組成：濺鍍靶中除了氟（F）以外的金屬成分，是含有Ga：20~40at%、Na：0.05~1at%，剩餘部分為Cu及不可避免的雜質所構成。

此外，本實施形態之濺鍍靶，具有NaF分散在靶材中的組織，且上述NaF的平均粒徑為5 μ m以下。

又在使用SEM觀察靶截面時之0.1mm²視野中的NaF粒子，當粒徑10~40 μ m的大型NaF粒子存在時宜為3個以下。

再者，靶材中的Ga是以Cu-Ga二元合金的形態來含有。

上述本實施形態之濺鍍靶之製作方法，是事先準備NaF粉末和Cu-Ga粉末之混合粉末，或NaF粉末和Cu-Ga粉末和Cu粉末之混合粉末，使用該混合粉末進行以下三個製造方法。亦即

（1）一種製造方法，將上述混合粉末進行加壓成形，或在未加壓下填充於成形模具後經由氣流攪拌而成為具有一定體積密度的成形體，然後在真空、非活性氣體或還原性氣氛中以700℃~950℃進行燒結。

（2）一種製造方法，將上述混合粉末在真空或非活性氣體氣氛中以500℃~800℃的溫度範圍內進行熱壓。

(3) 一種製造方法，將上述混合粉末藉由熱均壓加工法以溫度： $500^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 、壓力： $30\text{MPa} \sim 150\text{MPa}$ 的壓力進行燒結。

爲了準備上述混合粉末，例如可採用以下(1)~(3)之任一方法來進行。

(1) NaF宜爲純度3N以上，一次粒徑 $0.3\mu\text{m}$ 以下者，使用粉碎裝置(例如球磨機、噴射磨機、亨舍爾混合機、研磨機等)將其粉碎成平均二次粒徑 $5\mu\text{m}$ 以下。再者，將該粉碎粉和靶組成的Cu-Ga合金粉末使用混合粉碎裝置(例如球磨機、亨舍爾混合機、噴射磨機、V型混合機等)進行混合粉碎，而獲得原料粉。又由於NaF溶於水中，相較於使用水之濕式的混合粉碎裝置，較佳爲採用不使用水之乾式的混合粉碎裝置。

(2) NaF宜爲純度3N以上，一次粒徑 $0.3\mu\text{m}$ 以下者，將其與事先準備好的靶組成之Cu-Ga合金粉末同時投入混合粉碎裝置(例如球磨機、噴射磨機、亨舍爾混合機、研磨機、V型混合機等)，同時進行混合及NaF的粉碎，在NaF的平均二次粒徑成爲 $5\mu\text{m}$ 以下的時點結束粉碎作業，獲得原料粉。

(3) 將事先準備好的Cu-Ga合金粉末製作成Ga含量比靶組成更多的Cu-Ga合金粉末，將其與NaF混合後，進一步追加低Ga含量之Cu-Ga合金粉末(或純Cu粉)，混合成目標之濺鍍靶組成，而獲得原料粉。

又上述(1)~(3)之任一方法所準備的原料粉宜在

乾燥環境下保管。這是爲了防止 NaF 之吸濕以及吸濕所造成之 NaF 粒子彼此發生凝集。

此外，爲了防止 Cu-Ga 合金和 Cu 發生氧化，常壓燒結、熱壓及熱均壓加工，是在真空或非活性氣體氣氛中或還原氣氛中進行。再者，在常壓燒結中，氣氛中的氫有助於燒結性的提昇，因此氣氛中的氫含量宜爲 1% 以上。此外，在熱壓中，由於熱壓的壓力會影響靶燒結體的密度，其壓力宜爲 $100\sim 500\text{ kgf/cm}^2$ 。此外，加壓可在昇溫開始前進行，或在到達一定溫度後再進行加壓亦可。

接著，將上述燒結後的 Cu-Ga-NaF 燒結體，利用通常的放電加工、切削或磨削加工法來加工成靶的指定形狀。這時，由於 NaF 溶於水，在加工時，較佳爲不使用冷卻液之乾式法或使用不含水的冷卻液之濕式法。此外，在藉由濕式法進行表面粗加工後，再藉由乾式法將表面加工亦可。

接著，使用 In 作爲焊料，將加工後的靶接合於 Cu 或 SUS（不鏽鋼）或其他金屬（例如 Mo）構成的支承板，以供濺鍍。又爲了測定接合部的接合面積率，有一種方法是將靶全體浸漬在水中，而利用超音波來界定出焊料層中的氣泡和缺陷，但由於 NaF 溶於水，在如此般測定接合部的接合面積率時，必須想辦法讓靶和水不直接接觸。例如可採用：在靶全面塗覆油脂，測定後再將油脂除去的方法；或將靶用防水薄片覆蓋的方法等。

又爲了防止加工完畢的靶發生氧化、吸濕，較佳爲將

靶全體在真空包裝或經由非活性氣體置換後的包裝中進行保管。

如此般製作出的 Cu-Ga-NaF 靶之濺鍍，是使用 DC 磁控濺鍍裝置，濺鍍氣體是使用 Ar 氣體。這時的直流（DC）濺鍍，可使用附加脈衝電壓之脈衝 DC 電源，也能使用無脈衝之 DC 電源。此外，濺鍍時的輸入電力宜為 $1\sim 10\text{ W/cm}^2$ 。又藉由 Cu-Ga-NaF 靶所作成的膜厚為 $1000\sim 2000\text{ nm}$ 。

本實施形態之濺鍍靶，由於具有以下成分組成：濺鍍靶中除了氟（F）以外的金屬成分，是含有 Ga： $20\sim 40\text{ at\%}$ 、Na： $0.05\sim 1\text{ at\%}$ ，剩餘部分為 Cu 及不可避免的雜質所構成；因此藉由濺鍍法可形成：熔點（ 993°C ）及沸點（ 1700°C ）高且良好地含有 Na（有助於發電效率的提昇）之 Cu-Ga 膜。

此外，由於具有 NaF 分散在靶材中的組織，且 NaF 的平均粒徑為 $5\text{ }\mu\text{ m}$ 以下，可抑制 NaF 造成的異常放電而進行穩定的直流濺鍍。

再者，由於靶材中的 Ga 是以 Cu-Ga 二元合金的形態來含有，亦即，藉由使 Ga 成為 Cu-Ga 的固溶體或金屬間化合物，在燒結後、機械加工後及濺鍍中，不致發生龜裂而能實現穩定的濺鍍。

此外，依據本發明的濺鍍靶之製造方法，藉由使用上述混合粉末之粉末燒結的方法，相較於熔解法，能讓 NaF 更均一地分散。

〔實施例〕

接著，針對本發明的濺鍍靶及其製造方法，藉由根據上述實施形態而實際製作出的實施例來說明評價的結果。

「實施例」

首先，準備具有表1所示的成分組成及粒徑之Cu-Ga二元系合金粉末或Cu粉（純度4N）No.1~15，進一步如表1所示般添加純度3N、一次平均粒徑 $0.2\mu\text{m}$ 的NaF粉末。將該等原料放入容積10升的聚乙烯製罐，進一步加入 $\phi 5\text{mm}$ 的 ZrO_2 球珠，藉由球磨機進行混合粉碎直到NaF的二次粒徑成為 $5\mu\text{m}$ 以下。所獲得的混合粉依表2所指定的燒結方式及燒結條件進行燒結。

實施例12及13之常壓燒結的情況，是將混合粉末填充於模具，以 $1500\text{kg}/\text{cm}^2$ 的壓力於常溫下加壓，製得成形體。

在熱壓的情況，是使用石墨模具以壓力 20MPa 進行真空熱壓。

在熱均壓加工的情況，首先將混合粉末填充於模具，於常溫下以 $1500\text{kg}/\text{cm}^2$ 的壓力進行加壓成形。將所獲得的成形體裝入厚 0.5mm 的不鏽鋼容器後，經真空脫氣後進行熱均壓加工。

將該等燒結完畢的燒結體經由乾式切削加工，而製作出 $\phi 125(\text{mm}) \times 5(\text{mm})$ T之靶（實施例1~15）。

【表 1】

	原料粉									混合時間 (小時)
	Cu-Ga I			Cu-Ga II			Cu		NaF	
	平均粒徑 (μm)	組成原子比 (Ga/Ga+Cu)	添加量 (g)	平均粒徑 (μm)	組成原子比 (Ga/Ga+Cu)	添加量 (g)	平均粒徑 (μm)	添加量 (g)	添加量 (g)	
實施例 1	60	0.21	6420	---			---		21	3
實施例 2	60	0.40	6550	---			---		20.5	3
實施例 3	100	0.21	6350	---			---		42	2
實施例 4	50	0.30	6475	---			---		21	4
實施例 5	150	0.30	6510	---			---		10	5
實施例 6	120	0.30	6535	---			---		2.1	4
實施例 7	70	0.31	6400	---			---		40	3
實施例 8	150	0.33	3900	---			30	2509	20	2
實施例 9	200	0.27	3510	40	0.13	2900	---		20	3
實施例 10	100	0.47	4285	---			60	2195	20	4
實施例 11	60	0.40	3800	110	0.17	2710	---		10.5	3
實施例 12	150	0.33	3900	---			30	2509	20	2
實施例 13	50	0.30	6475	---			---		21	4
實施例 14	100	0.47	4285	---			60	2195	20	4
實施例 15	70	0.31	6400	---			---		40	3

【表 2】

	燒結方法	燒結條件		燒結體組成			燒結體 NaF粒徑 (μm)	0.1mm ² 面積中 10~40 μm 的 NaF凝集體個數	XRD圖中 有無金屬 Ga相
		溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	保持時間 (小時)	Na (at%)	Ga (at%)	Cu (at%)			
實施例 1	熱壓	800	1.5	0.5	20	剩餘	1	1	無
實施例 2		600	3.0	0.5	40	剩餘	0.7	1	無
實施例 3		700	2.0	1	20	剩餘	4	2	無
實施例 4		700	2.0	0.5	30	剩餘	0.9	0	無
實施例 5		650	3.0	0.25	30	剩餘	1	0	無
實施例 6		750	3.0	0.05	30	剩餘	1	0	無
實施例 7		700	3.0	1	30	剩餘	3	1	無
實施例 8		700	2.0	0.5	20	剩餘	2	2	無
實施例 9		800	1.5	0.5	20	剩餘	2	1	無
實施例 10		600	4.0	0.5	30	剩餘	1	0	無
實施例 11		600	3.0	0.25	30	剩餘	1	1	無
實施例 12	常壓燒結	700 #	2.0	0.5	20	剩餘	2	2	無
實施例 13		800 ##	2.0	0.5	30	剩餘	2	1	無
實施例 14	熱均壓 加壓燒結	600 (壓力100Mpa)	1.0	0.5	30	剩餘	1	0	無
實施例 15		600 (壓力80Mpa)	1.0	0.9	30	剩餘	2	1	無

(實施例12)100% H_2 氣氛## (實施例13)97% N_2 ・3% H_2 氣氛

* 燒結體中的Na含量=Na/(Na+Cu+Ga)*100%，燒結體中的Ga含量=Ga/(Na+Cu+Ga)*100%

「 評 價 」

關於本實施例 1~15，目視觀察機械加工後的靶是否發生缺口、龜裂，進一步將所獲得的燒結體組織，使用日本電子株式會社製 JXA-8500F 的電子微探儀（以下稱 EPMA）

進行觀察。

此外，在 EPMA 的觀察中，拍攝 10 張以 0.05mm^2 的視野觀察的相片（500 倍），測定其中可觀察的 NaF 粒子（ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上）尺寸，計算平均粒徑。同時計算出每 0.1mm^2 之具有 $10\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ 粒徑之 NaF 凝集體的個數。

又 NaF 粒子的平均尺寸例如可依以下（a）～（c）的順序來測定。

（a）藉由場發射 EPMA 拍攝 10 張 500 倍的 COMPO 像（ $60\text{ }\mu\text{m}\times 80\text{ }\mu\text{m}$ ）。

（b）利用市售的影像解析軟體，將所拍攝的影像轉換成黑白影像，並使用單一的臨限值予以二值化。

如此，NaF 含量越多的區域會呈現越黑。

作為影像解析軟體，例如可利用 WinRoof Ver5.6.2（三谷商事社製）等。此外，關於二值化，是對影像的各像素的亮度（明度）設定“臨限值”，在臨限值以下的話設為“0”，若比臨限值大則設為“1”，藉此將區域予以區別化。

（c）將影像全部都無法選擇之最大臨限值設為 100%，使用 30~35% 的臨限值而選擇黑側的區域。

接著，讓所選擇的區域進行 4 次收縮 3 次膨脹後，以該區域作為 NaF 粒子，測定各粒子尺寸。

關於收縮及膨脹的倍率，例如為 2.3%。藉由該操作，根據各粒子的面積求出相當於圓的直徑，而當作粒徑。

此外，靶材中之 Ga 單體的存在，是使用燒結完畢的靶

之 XRD 圖，鑑定是否有 Ga 單體。亦即，將該等熱壓體的表面研磨後（ $R_a: 5\mu\text{m}$ 以下），進行 X 射線繞射（XRD），依據屬於 Ga 單相之 $\theta = 15.24^\circ$ （方位 111 附近）、 22.77° （113 附近）、 23.27° （202）附近的峰來鑑定 Ga 單相的存在。

此外，以所製作出的 Cu-Ga-NaF 靶中之 Ga 及 Na 含量作為除了 F 以外的金屬成分，使用 ICP 法（高頻感應耦合電漿法）進行定量分析。

再者，使用該靶，藉由磁控濺鍍裝置進行 $5\text{W}/\text{cm}^2$ 的直流濺鍍，在被覆有 Mo 濺鍍膜之厚度 3.2mm 的藍色平板玻璃上實施厚 1000nm 的成膜。又 Mo 濺鍍膜的厚度為 500nm 。

此外，濺鍍時的 Ar 壓力為 1.3Pa ，靶-基板間距離為 70mm 。又成膜時未進行基板加熱。再者，藉由附設於濺鍍電源之發弧計數器來自動記錄：在以上條件下 10 分鐘的連續濺鍍中異常放電的發生次數。

反覆進行上述濺鍍 5 次後，觀察靶的表面，目視觀察濺鍍中之靶表面是否發生缺口和龜裂。結果顯示於表 3。

【表 3】

	機械加工 後的缺口 、龜裂	濺鍍時的 缺口、龜裂	濺鍍時的 異常放電次數 (次／10分鐘連續放電)
實施例1	無	無	3
實施例2	無	無	4
實施例3	無	無	50
實施例4	無	無	0
實施例5	無	無	0
實施例6	無	無	0
實施例7	無	無	20
實施例8	無	無	15
實施例9	無	無	2
實施例10	無	無	0
實施例11	無	無	1
實施例12	無	無	4
實施例13	無	無	0
實施例14	無	無	1
實施例15	無	無	15

此外，藉由前述 EPMA 來測定各濺鍍膜的 5 處之 Na、F、Ga 含量。在前述測定後，進一步對該樣品，在純 N₂ 中藉由紅外線聚光爐以 500℃ 進行 10 分鐘熱處理，冷卻後，再度藉由 EPMA 測定膜中的 Na、F、Ga 含量，其平均值的結果顯示於表 4。

【表 4】

	熱處理前的膜中元素測定值		熱處理後的膜中元素測定值	
	Na (at%)	F (at%)	Na (at%)	F (at%)
實施例1	0.3	0.04	0.4	0.00
實施例2	0.4	0.03	0.6	0.00
實施例3	1.3	1.50	1.3	0.00
實施例4	0.3	0.03	0.35	0.00
實施例5	0.1	0.02	0.2	0.00
實施例6	0.05	0.00	0.1	0.00
實施例7	1.4	1.40	1.4	0.00
實施例8	0.4	0.20	0.4	0.00
實施例9	0.4	0.30	0.4	0.00
實施例10	0.3	0.10	0.4	0.00
實施例11	0.1	0.00	0.2	0.00
實施例12	0.3	0.20	0.3	0.00
實施例13	0.3	0.05	0.35	0.00
實施例14	0.3	0.12	0.3	0.00
實施例15	1.4	1.20	1.5	0.00

*膜中的Na含量=Na/(Na+F+Cu+Ga)*100%，膜中的F含量=F/(Na+F+Cu+Ga)*100%

「比較例」

準備具有表 5 所示的成分組成及粒徑之 Cu-Ga 粉末、或 Cu 粉末、Ga 金屬，進一步準備與表 1 同樣的 NaF。將該等原料藉由與本發明的實施例同樣的方法進行混合。將所獲得的混合物，依表 6 的條件藉由熱壓、常壓燒結、或熱均壓加工而進行燒結。又比較例的靶，Na 含量都是偏離 0.05~1 at% 的範圍。

此外，表 5 中的比較例 9、10，是將使用真空熔解爐混合後的粉末在石墨製坩堝內熔解，澆鑄於鐵製模具，冷卻後，進行利用乾式切削之機械加工。

【表 5】

	原料粉					混合時間 (小時)
	Cu-Ga			Ga	NaF	
	平均粒徑 (μm)	組成原子比 (Ga/Ga+Cu)	添加量 (g)	添加量 (g)	添加量 (g)	
比較例1	60	0.21	6287	----	63	3
比較例2	60	0.21	6287	----	63	1
比較例3	50	0.21	6287	----	63	4
比較例4	60	0.43	6220	----	125	3
比較例5	100	0.20	6475	----	1.25	3
比較例6	150	0.31	6350	----	63	5
比較例7	120	0.30	6540	----	0.8	4
比較例8	70	0.30	6257	90	63	2
比較例9	150	0.33	3905	----	63	2
比較例10	100	0.47	4285	----	63	3
比較例11	150	0.31	6350	----	63	5
比較例12	150	0.31	6350	----	63	5

【表 6】

	燒結方法	溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	保持時間 (小時)	燒結體組成			燒結體 NaF粒徑 (μm)	0.1mm ² 面積中 10~40 μm 的 NaF凝集體個數	XRD圖中 有無金屬 Ga相
				Na (at%)	Ga (at%)	Cu (at%)			
比較例1	熱壓	950	1.5	1.5	20	剩餘	3	1	無
比較例2		600	3.0	1.5	20	剩餘	10	8	無
比較例3		300	2.0	1.5	20	剩餘	2	2	無
比較例4		700	2.0	3.0	40	剩餘	4	0	無
比較例5		650	3.0	0.03	20	剩餘	0.6	0	無
比較例6		750	3.0	1.5	30	剩餘	1	0	無
比較例7		700	3.0	0.02	30	剩餘	0.6	1	無
比較例8		750	2.0	1.5	30	剩餘	2	6	有
比較例9	熔解鑄造法	1150 [#]	0.3	0.02	20	剩餘	20	1	無
比較例10		1250 [#]	0.5	0.0	30	剩餘	無	0	無
比較例11	常壓燒結 ^{##}	800	2.0	1.5	30	剩餘	2	1	無
比較例12	熱均壓 加壓燒結	400 (壓力80Mpa)	2.0	1.5	30	剩餘	1	2	無

(比較例9及10) 熔解時熔融液的保持溫度

(比較例11) 大氣中進行燒結

* 燒結體中的Na含量=Na/(Na+Cu+Ga)*100%，燒結體中的Ga含量=Ga/(Na+Cu+Ga)*100%

上述比較例的評價，是與上述實施例同樣地進行。其
評價結果顯示於表7及表8。

【表 7】

	機械加工 後的缺口 、龜裂	濺鍍時的 缺口、龜裂	濺鍍時的 異常放電次數 (次/10分鐘連續放電)
比較例1	無	缺口	100
比較例2	無	龜裂	10023
比較例3	無	龜裂	8530
比較例4	無	龜裂	6003
比較例5	無	無	0
比較例6	無	無	0
比較例7	無	無	5
比較例8	龜裂	————	————
比較例9	龜裂	————	————
比較例10	龜裂	————	————
比較例11	無	龜裂	8901
比較例12	無	缺口	3992

【表 8】

	熱處理前的膜中元素測定值		熱處理後的膜中元素測定值	
	Na (at%)	F (at%)	Na (at%)	F (at%)
比較例1	————	————	————	————
比較例2	————	————	————	————
比較例3	————	————	————	————
比較例4	————	————	————	————
比較例5	0.01	0.00	0.03	0.00
比較例6	2.20	2.00	2.10	1.20
比較例7	0.00	0.00	0.03	0.00
比較例8	————	————	————	————
比較例9	————	————	————	————
比較例10	————	————	————	————
比較例11	————	————	————	————
比較例12	————	————	————	————

* 燒結體中的Na含量= $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Cu}+\text{Ga}) \times 100\%$ ，
 燒結體中的Ga含量= $\text{Ga}/(\text{Na}+\text{Cu}+\text{Ga}) \times 100\%$

首先，如表 6 的組成分析結果所示，利用熔解鑄造法之比較例 9、10，依據 ICP 組成分析其從鑄造體檢測出的 NaF 量是比加入量明顯的減少。這是因為，熔解時 NaF 會熔融而浮在 CuGa 熔融液的表面，變得在鑄塊內部幾乎不存在 NaF。此外，殘存於鑄塊中之小量 NaF 有很強的凝集傾向，鑄塊中的 NaF 粒子尺寸，相較於實施例之利用粉末燒結法的燒結體之 NaF 粒子尺寸明顯較大。再者，在本實施例，如表 3 所示，機械加工時的龜裂缺口及濺鍍時的龜裂缺口都不會發生，相對於此，比較例 8、9、10 如表 7 所示，會發生機械加工時的龜裂和缺口，且在比較例 1、2、3、4、11、12 中，在濺鍍時也會發生龜裂、缺口或明顯的異常放電。

亦即，比較例 8（Na 含量多達 1.5 at%，粒徑 10~40 μm 的 NaF 凝集體個數多達 6 個，且存在有金屬 Ga 相）、採用熔解鑄造法之比較例 9、10，在機械加工時會發生龜裂和缺口。另外，比較例 1（Na 含量多達 1.5 at%，熱壓溫度高達 950℃）、比較例 2（Na 含量多達 1.5 at%，NaF 平均粒徑大到 10 μm ）、比較例 3（Na 含量多達 1.5 at%，熱壓溫度低到 300℃）、比較例 11（在大氣進行常壓燒結，密度無法充分提高）、比較例 12（在燒結溫度 400℃、壓力 80 MPa 藉由熱均壓加工進行燒結，密度低），在澱鍍時都會發生龜裂和缺口。

此外，在本實施例，澱鍍時的異常放電次數都在 50 次以下，相對於此，在比較例 1、2、3、4，都發生 100 次以上。亦即，比較例 1（Na 含量多達 1.5 at%，熱壓溫度高達 950℃）、比較例 2（Na 含量多達 1.5 at%，NaF 平均粒徑大到 10 μm ）、比較例 3（Na 含量多達 1.5 at%，熱壓溫度低到 300℃）、比較例 4（Na 含量多達 3 at%），都發生多次的異常放電。

再者，在本實施例，熱處理前的膜中的 Na 含量，都在 0.05 at% 以上，且在熱處理後的膜中的 Na 含量都在 0.3 at% 以上。又在本實施例，熱處理後的膜中的 F（氟）含量都是 0 at%，可知經由熱處理可將 F 從膜中除去。

此外，在本實施例，依據 XRD 都看不到金屬 Ga 單相，可知靶材中的 Ga 全部都是以 Cu-Ga 二元合金的形態來含有。

相對於此，在比較例 6，熱處理前後之膜中的 Na 含量雖為 2at% 以上，但即使在熱處理後膜中仍殘存 F（氟）1at% 以上。又 Na 含量分別為 0.03at% 及 0.02at% 之比較例 5、7，熱處理前後之膜中的 Na 含量為 0.1at% 以下，亦即在膜中幾乎不存在。

又比較例 1、2、3、4、8、9、10、11、12，由於都發生龜裂缺口，因此未進行熱處理前後的元素測定。

如此般依據本發明的濺鍍靶，由於具有以下成分組成：含有 Ga：20~40at%，且以 NaF 化合物的狀態含有 Na：0.05~1at%，剩餘部分為 Cu 及不可避免的雜質所構成，因此藉由濺鍍法可形成：熔點及沸點高且良好地含有 Na（有助於發電效率的提昇）之 Cu-Ga 膜。

因此，使用本發明的濺鍍靶而藉由濺鍍法來形成光吸收層，可良好地將 Na 添加於膜中，而製作出發電效率高的太陽電池。

又本發明的技術範圍並不限定於上述實施形態及上述實施例，在不脫離本發明主旨的範圍內可實施各種的變更。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：099138182

※申請日：099 年 11 月 05 日

※IPC 分類：C23C 14/34 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

濺鍍靶及其製造方法

二、中文發明摘要：

爲了提供一種可藉由濺鍍法形成良好地添加 Na 之 Cu-Ga 膜之濺鍍靶及其製造方法。

濺鍍靶具有以下的成分組成：濺鍍靶中除了氟 (F) 以外的金屬成分，是含有 Ga：20~40at%、Na：0.05~1at%，剩餘部分爲 Cu 及不可避免的雜質所構成，且 Na 是以 NaF 化合物的狀態來含有。此外，製作該濺鍍靶之方法，具備以下步驟：形成由 NaF 粉末和 Cu-Ga 粉末之混合粉末、或 NaF 粉末和 Cu-Ga 粉末和 Cu 粉末之混合粉末所構成的成形體，然後在真空、非活性氣體或還原氣氛中進行熱壓燒結的步驟。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1.一種濺鍍靶，其特徵在於，具有以下的成分組成：
濺鍍靶中除了氟（F）以外的金屬成分，是含有Ga：
20~40at%、Na：0.05~1at%，剩餘部分為Cu及不可避免的
雜質所構成，且Na是以NaF化合物的狀態來含有。

2.如申請專利範圍第1項記載的濺鍍靶，其中，
具有NaF分散在靶材中的組織，且前述NaF的平均粒
徑為5 μ m以下。

3.如申請專利範圍第1項記載的濺鍍靶，其中，
靶材中的Ga是以Cu-Ga二元合金的形態來含有。

4.一種濺鍍靶之製造方法，是用來製作如申請專利範
圍第1項記載的濺鍍靶之方法，其特徵在於，具備以下步
驟：

形成由NaF粉末和Cu-Ga粉末之混合粉末、或NaF粉末
和Cu-Ga粉末和Cu粉末之混合粉末所構成的成形體，然後
在真空、非活性氣體或還原氣氛中進行燒結的步驟。

5.一種濺鍍靶之製造方法，是用來製作如申請專利範
圍第1項記載的濺鍍靶之方法，其特徵在於，具備以下步
驟：

將NaF粉末和Cu-Ga粉末之混合粉末、或NaF粉末和
Cu-Ga粉末和Cu粉末之混合粉末，在真空或非活性氣體氣
氛中藉由熱壓進行燒結的步驟。

6.一種濺鍍靶之製造方法，是用來製作如申請專利範
圍第1項記載的濺鍍靶之方法，其特徵在於，具備以下步

驟：

將 NaF 粉末和 Cu-Ga 粉末之混合粉末、或 NaF 粉末和 Cu-Ga 粉末和 Cu 粉末之混合粉末，藉由熱均壓加工法進行燒結的步驟。

7.如申請專利範圍第4項記載的濺鍍靶之製造方法，其中，

前述成形體形成後的燒結是在 $700\sim 950^{\circ}\text{C}$ 進行。

8.如申請專利範圍第5項記載的濺鍍靶之製造方法，其中，

熱壓溫度是在 $500\sim 800^{\circ}\text{C}$ 進行。

9.如申請專利範圍第6項記載的濺鍍靶之製造方法，其中，

前述熱均壓加工是在溫度： $500\sim 800^{\circ}\text{C}$ 且壓力： $30\sim 150\text{MPa}$ 的壓力下進行。

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無