(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
2015 年 4 月 16 日(16.04.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/053265 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) *H01L 31/0749* (2012.01)
C23C 14/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/076811

(22) 国際出願日: 2014 年 10 月 7 日(07.10.2014)

(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 2013-209977 2013 年 10 月 7 日(07.10.2013) 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: 梅本　啓太(UMEMOTO Keita); 〒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). 張　守斌(ZHANG Shoubin); 〒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). 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.

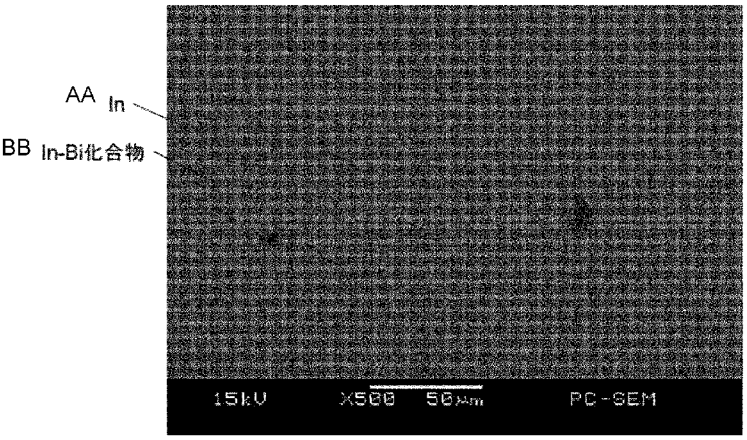
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, 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**: IN FILM, IN SPUTTERING TARGET FOR FORMING IN FILM, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称 : Ｉｎ膜、Ｉｎ膜を成膜するためのＩｎスパッタリングターゲット及びその製造方法



AA In
BB In-Bi compound

(57) **Abstract**: Provided is an In sputtering target having a composition containing a total of 0.5 to 10.0 atom% of at least one type of element selected from the group consisting of Bi, Sb, Sn, and Zn, the remainder comprising In and unavoidable impurities.

(57) 要約: Ｂｉ、Ｓｂ、Ｓｎ、Ｚｎから選択された１種以上の元素を、合計で０．５～１０．０原子%含有し、残部がＩｎ及び不可避不純物からなる成分組成を有するＩｎスパッタリングターゲットを提供する。

WO 2015/053265 A1

明　細　書

発明の名称 ：

Ｉｎ膜、Ｉｎ膜を成膜するためのＩｎ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、光吸収層としてＣｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ四元系合金膜を有するＣＩＧＳ系化合物薄膜太陽電池の製造に際して、Ｃｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ四元系合金膜を形成するときに使用するＩｎスパッタリングターゲット及びその製造方法に関し、さらに、そのＩｎスパッタリングターゲットを用いたスパッタリングで成膜されたＩｎ薄膜に関する。

本願は、２０１３年１０月７日に、日本に出願された特願２０１３－２０９９７７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ている。この化合物半導体による薄膜太陽電池の製造においては、先ず、ソーダライムガラス基板上に、Ｍｏ電極層が形成され、このＭｏ電極層上に、Ｃｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ四元系合金膜からなる光吸収層が形成され、このＣｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ四元系合金膜からなる光吸収層上に、ＺｎＳ、ＣｄＳなどからなるバッファ層が形成され、さらに、このバッファ層上に、透明電極層が形成される。ＣＩＧＳ系化合物薄膜太陽電池は、この様な基本構造を有している。

[0003] 上記のＣｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ四元系合金膜からなる光吸収層の形成方法としては、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Ｃｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ四元系合金膜からなる光吸収層は、高いエネルギー変換効率が得られるという利点もあるが、この蒸着法によると、成膜速度が遅く、大面積の化合物薄膜を成膜する場合には、膜厚の面内分布の均一性が不足している。そのために、セレン化法によって、Ｃｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ四元系合金膜からなる光吸収層を形成する方法が提案されている。

[0004] 上記のＣｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ四元系合金膜をセレン化法で成膜する方法として、先ず、Ｉｎスパッタリングターゲットを使用したスパッタリングにより、Ｍｏ電極層上に、Ｉｎ膜を成膜し、このＩｎ膜の上に、Ｃｕ－Ｇａ二元系合金スパッタリングターゲットを使用してスパッタリングすることにより、Ｃｕ－Ｇａ二元系合金膜を成膜し、ここで得られたＩｎ膜及びＣｕ－Ｇａ二元系合金膜からなる積層膜、即ち、前駆体であるプリカーサー膜が形成される。このプリカーサー膜を、Ｓｅ雰囲気中で熱処理して、Ｃｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ四元系合金膜を形成する方法が提案されている（例えば、特許文献１を参照）。

[0005] 一方、Ｉｎスパッタリングターゲットを使用したスパッタリングにより、Ｉｎ膜を形成する際、低融点で表面張力が大きいというＩｎの物性に起因して、Ｉｎが粒状に成長してしまい、不連続に隙間を有した粗い、島状のＩｎ膜（以下、ヒロックという）が表面に生成されることが報告されている（例えば、非特許文献１、２を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第３２４９４０８号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Hyenwook Park, etc. “Effect of precursor structure on Cu(InGa)Se2 formation by reactive annealing” Thin Solid Film 519 (2011) 7245-7249, Fig.2(a), (c) [journal homepage: www.elesevier.com/locate/tsf]

非特許文献2：S. Merdes, etc. “Influence of precursor stacking on the absorber growth in Cu(InGa)Se2 based solar cells prepared by a rapid thermal process” Thin Solid Film 519 (2011) 7189-7192, Fig.1 (a) [journal homepage: www.elesevier.com/locate/tsf]

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上述のように、Ｉｎ膜をスパッタリング法で形成すると、Ｉｎが島状に凝集して不連続層が形成されるようになり、例えば、Ｃｕ－Ｇａ合金膜上にＩｎ膜を積層する場合には、Ｉｎで覆われる部分と覆われない部分が形成されるようになる。この様なＩｎのヒロックが形成されると、その後のセレン化処理時に、Ｉｎのない箇所がＣｕリッチとなって、低抵抗のＣｕ－Ｓｅ化合物が局所的に生成されることになる。結果的に、光吸収層の成分組成にばらつきが生じ、太陽電池の性能低下をもたらす。

[0009] そこで、本発明は、スパッタリング法によってＩｎ膜を成膜したときにＩｎのヒロックを防止でき、薄膜太陽電池におけるＣＩＧＳ系光吸収層の形成に好適なＩｎ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。さらに、本発明は、このＩｎスパッタリングターゲットを用いたスパッタリングで成膜され、Ｉｎヒロックの形成を防止して膜質改善した、面内均一性を有するＩｎ膜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

[0010] 本発明者らは、Ｉｎ膜を成膜時に生じるＩｎヒロックの形成を防止するには、下地膜のＣｕＧａ膜、或いは、Ｃｕ又はＭｏ膜へのＩｎの濡れ性を改善することにより解決できることに着目し、検討の結果、Ｉｎに、Ｂｉ、Ｓｂ、Ｓｎ、Ｚｎを添加すると、この濡れ性を改善できることが判明した。

[0011] そこで、Ｉｎを主成分とし、Ｂｉ、Ｓｂ、Ｓｎ、Ｚｎから選択された元素を、少量添加したＩｎスパッタリングターゲットを種々作製し、これらのＩｎスパッタリングターゲットを用いて、直流（ＤＣ）スパッタリングで、Ｉｎ膜を成膜したところ、Ｉｎ膜の濡れ性が改善されて、ヒロックは、形成されず、面内均一性を有するＩｎ膜が得られることが確認された。

[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の態様を有する。

（１）Ｂｉ、Ｓｂ、Ｓｎ、Ｚｎから選択された１種以上の元素を、合計で０．５～１０．０原子％含有し、残部がＩｎ及び不可避不純物からなる成分組

成を有することを特徴とするＩｎスパッタリングターゲット。

（２）スパッタリングターゲット中の酸素濃度が０．０４質量％以下であることを特徴とする前記（１）に記載のＩｎスパッタリングターゲット。

（３）スパッタリングターゲット中のＢｉ、Ｓｂ、Ｓｎ、Ｚｎから選択された１種以上を含む合金相の最大粒径が５０μｍ以下であることを特徴とする前記（１）に記載のＩｎスパッタリングターゲット。

（４）Ｂｉ、Ｓｂ、Ｓｎ、Ｚｎから選択される１種以上の元素を、合計で０．５～１０．０原子％含有し、残部がＩｎ及び不可避不純物からなる成分組成を有することを特徴とするＣＩＧＳ太陽電製造用Ｉｎ膜。

[0013] 上記の本発明の態様のＩｎスパッタリングターゲット（以下、本願発明のＩｎスパッタリングターゲットと称する）においては、Ｂｉ、Ｓｂ、Ｚｎから選択された１種以上の元素の添加について、合計で０．５～１０．０原子％含有するとしているが、この添加量を範囲限定している理由は、この添加量が、１０．０原子％を超えて多くなると、ＣＩＧＳ系薄膜太陽電池の変換効率が低下し、一方、その添加量が、０．５原子％未満であると、膜中のＩｎヒロック発生、即ち、島状Ｉｎの発生の抑制ができないからである。

[0014] また、スパッタリングターゲット中のＢｉ、Ｓｂ、Ｓｎ、Ｚｎから選択された１種以上の元素を含む合金相（例えば、これら元素の１種とＩｎとの化合物（$BiIn_2$、Bi_3In_5、ＢｉＩｎ、ＩｎＳｂ）、或いは、ＺｎとＳｂの化合物や各元素間の固溶体など。以下、添加元素含有合金相とする）の最大粒径が５０μｍ以下としている。ここで、Ｂｉ、Ｓｂ、Ｓｎ、Ｚｎから選択された１種以上の元素が添加されたＩｎスパッタリングターゲットを用いて直流（ＤＣ）スパッタリングするとき、添加元素含有合金相の粒径の大きさは、異常放電、ノジュールの発生の要因となるが、最大粒径が５０μｍ以下であれば、過度な異常放電は発生しない。

さらに、スパッタリングターゲット中の酸素含有量は、スパッタ後のターゲット表面の荒れ発生の原因である、スパッタリング時の異常放電の発生を抑制する上では、できるだけ少ないことが好ましく、本発明では、酸素含有

量を０．０４質量％以下とした。さらに、望ましくは、酸素含有量は０．０３質量％以下が良い。

発明の効果

[0015] 以上の様に、本発明のＩｎスパッタリングターゲットは、Ｂｉ、Ｓｂ、Ｓｎ、Ｚｎから選択された１種以上の元素が、合計で０．５～１０．０原子％含有し、残部がＩｎ及び不可避不純物からなる成分組成を有することを特徴としており、このＩｎスパッタリングターゲットを用いてスパッタリングすれば、Ｂｉ、Ｓｂ、Ｓｎ、Ｚｎから選択された１種以上の元素が、合計で０．５～１０．０原子％含有し、残部がＩｎ及び不可避不純物からなる成分組成を有するＩｎ膜を成膜することができ、Ｂｉ、Ｓｂ、Ｓｎ、Ｚｎから選択された１種以上の元素が添加されることで、膜質が改善され、均一なＩｎ膜が得られるようになり、ＣＩＧＳ系化合物薄膜太陽電池における光吸収層の形成に有効であって、かつ、インライン方式のスパッタリングにも適用が可能となり、薄膜太陽電池の生産性向上に寄与する。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]Ｂｉを含有させたＩｎスパッタリングターゲットについて、電子顕微鏡で取得したＣＯＭＰＯ像の例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] つぎに、この発明のＩｎスパッタリングターゲット及びその製造方法、さらには、Ｉｎ薄膜について、以下に、実施例により具体的に説明する。

[0018] 〔実施例〕

先ず、Ｉｎスパッタリングターゲットを製造するために、ターゲット製造原料として、Ｉｎ（純度４Ｎ以上）、Ｂｉ（純度４Ｎ以上）、Ｓｂ（純度４Ｎ以上）、Ｓｎ（純度４Ｎ以上）、Ｚｎ（純度４Ｎ以上）を用意した。ここで、Ｂｉ、Ｓｂ、Ｓｎ、Ｚｎに関しては、製造原料としてインゴットでも良いが、溶解のしやすさから、粉末のものを用意した。下記の表１に示されるように、Ｉｎと、添加元素としてのＢｉ、Ｓｂ、Ｓｎ、Ｚｎの各粉末とをそれぞれ秤量した。なお、表１には、添加元素の量（質量％）のみが示されて

いるが、Ｉｎの量は、その残部であるため、表示されていない。

[0019] 次いで、秤量された各原料粉末を、カーボン製のるつぼに入れ、真空中にて、高周波誘導加熱により加熱を行い、溶解する。なお、真空中で加熱する代わりに、大気中或いは非酸化性雰囲気で加熱されてもよい。そして、各添加元素が溶けた時点の温度を５分間保持した後、予め、堰を設けた１２５ｍｍ径のＣｕバッキングプレート上に鋳込む。鋳造後のバッキングプレートとの密着性を向上させるため、Ｃｕバッキングプレート表面は、あらかじめ鋳込みを行う組成のＩｎ合金で濡らしておくことが好ましい。ここで、冷却の後、堰を外したうえで、機械加工にて、所定形状に整え、実施例１～２９のＩｎスパッタリングターゲットを作製した。なお、本実施例では、Ｉｎを溶解したのち、Ｃｕバッキングプレート上で鋳造したが、予めＣｕバッキングプレート上にＩｎ原料を配置し、Ｃｕバッキングプレートを加熱することにより、Ｉｎを溶解し、その後、凝固させてＩｎスパッタリングターゲットを作製することもできる。

[0020] 〔比較例〕

また、本発明の実施例と比較するため、下記の表２に示すように、実施例の場合と同様の手法により、添加元素を含まないＩｎのみの比較例１及び２のＩｎスパッタリングターゲットと、Ｂｉ：０．０５原子％を添加した比較例３のＩｎスパッタリングターゲットと、Ｚｎ：０．０７原子％を添加した比較例４のＩｎスパッタリングターゲットと、Ｓｂ：０．０７原子％を添加した比較例５のＩｎスパッタリングターゲットと、Ｓｎを０．０５原子％添加した比較例６のＩｎスパッタリングターゲットをそれぞれ作製した。

[0021] 作製した実施例及び比較例のＩｎスパッタリングターゲットのターゲット基本特性は、ターゲット組織の平均粒径：２００μｍ以下、表面粗さＲａ：３μｍ以下、比抵抗：10^{-1}Ω・ｃｍ以下であった。次に、実施例１～２９及び比較例３～６のＩｎスパッタリングターゲットについて、添加元素含有合金相の最大粒径を測定した。その測定方法は、以下の様である。

[0022] ＜添加元素含有合金相の最大粒径測定方法＞

作製されたスパッタリングターゲットの表面（旋盤加工面）を王水で1分程度エッチングし、純水で洗浄後、電子線マイクロアナライザ（ＥＰＭＡ）によるマッピング分析を、倍率２００倍で、表面上の任意の５箇所で観測した。明確な組織が見えない場合には、王水のエッチングを追加で行った。ここで、ＥＰＭＡの１画像から観察される添加元素成分のうち、最も大きい領域に係る最大径を、添加元素含有合金相の最大粒径とした。その測定結果が、下記の表１に示されている。

[0023] なお、参考例として、Ｂｉを５原子％含有させたＩｎスパッタリングターゲットについて、電子顕微鏡（ＳＥＭ）で取得したＣＯＭＰＯ像の画像を、図１に示した。ＥＰＭＡによる元素分布像は、本来カラー像であるが、白黒像に変換した写真で示しているため、その写真中において、白いほど、Ｂｉ元素の濃度が高いことを表している。具体的には、図１の画像のように、Ｉｎ及びＢｉに関するＣＯＭＰＯ像では、灰色を示すＩｎの素地中に、灰白色部分のＩｎ－Ｂｉ化合物が分散分布している様子を観察することができる。なお、灰白色部分には、「Ｉｎ－Ｂｉ化合物」と矢示されている。

[0024] ＜酸素濃度の測定＞

作製されたスパッタリングターゲットの表面から１ｇ程度サンプリングを行い、表面を王水で1分程度エッチングし、純水で洗浄後、ガス分析により酸素濃度を測定した。

＜ＸＲＤ回折測定結果の解析＞

作製されたスパッタリングターゲットの表面を理学電気社製ＸＲＤ装置（ＲＩＮＴ－Ultima/PC）により、２θ＝５～８０°の範囲で測定した。表１においては、Ｂｉ、Ｓｂ、Ｓｎ、Ｚｎ添加元素単体に由来するピークが現れた場合を「有」とし、現れない場合を「無」とした。

[0025]

[表1]

	製造方法	ターゲット特性						
		元素添加量（原子%）				添加元素含有相最大粒径（μm）	酸素含有量（質量%）	添加元素単体の有無
		Bi	Zn	Sb	Sn			
実施例1	溶解	0.5	—	—	—	3	0.003	無
実施例2	溶解	1	—	—	—	6	0.036	無
実施例3	溶解	1	—	—	—	5	0.012	無
実施例4	溶解	5	—	—	—	11	0.005	無
実施例5	溶解	4	—	—	—	35	0.023	無
実施例6	溶解	5	—	—	—	56	0.019	無
実施例7	溶解	10	—	—	—	28	0.009	無
実施例8	溶解	—	0.5	—	—	5	0.013	無
実施例9	溶解	—	0.5	—	—	11	0.052	無
実施例10	溶解	—	1	—	—	4	0.014	無
実施例11	溶解	—	5	—	—	8	0.017	無
実施例12	溶解	—	5	—	—	83	0.023	無
実施例13	溶解	—	3	—	—	45	0.026	無
実施例14	溶解	—	10	—	—	27	0.020	無
実施例15	溶解	—	—	0.5	—	7	0.023	無
実施例16	溶解	—	—	1	—	8	0.008	無
実施例17	溶解	—	—	1	—	10	0.043	無
実施例18	溶解	—	—	5	—	12	0.016	無
実施例19	溶解	—	—	5	—	56	0.018	無
実施例20	溶解	—	—	10	—	29	0.015	無
実施例21	溶解	2	2	—	—	13	0.011	無
実施例22	溶解	—	2.5	2	—	9	0.025	無
実施例23	溶解	1.5	—	1.5	—	5	0.024	無
実施例24	溶解	2	1	1	—	11	0.012	無
実施例25	溶解	—	—	—	1	10	0.007	無
実施例26	溶解	—	—	—	5	5	0.014	無
実施例27	溶解	—	—	—	10	27	0.034	無
実施例28	溶解	2	—	2	2	12	0.048	無
実施例29	溶解	2	2	—	2	55	0.015	無

[0026]

[表2]

	製造方法	ターゲット特性						
		元素添加量（原子%）				添加元素含有相最大粒径（μm）	酸素含有量（質量%）	添加元素単体の有無
		Ｂｉ	Ｚｎ	Ｓｂ	Ｓｎ			
比較例１	溶解	－	－	－	－	－	0.002	無
比較例２	溶解	－	－	－	－	－	0.010	無
比較例３	溶解	0.05	－	－	－	3	0.005	無
比較例４	溶解	－	0.07	－	－	4	0.011	無
比較例５	溶解	－	－	0.07	－	4	0.008	無
比較例６	溶解	－	－	－	0.05	2	0.016	無

[0027] 次に、上述した実施例１～２９及び比較例１～６のＩｎスパッタリングターゲットを用いて、以下の成膜条件により、Ｉｎ膜の成膜試験を行った。Ｉｎ膜の膜厚は、３００～５００ｎｍである。

＜成膜条件＞

・基板：ガラス基板

・基板サイズ：２０ｍｍ角

・電源：ＤＣ５００Ｗ

・全圧：０．１５Ｐａ

・スパッタリングガス：Ａｒ＝３０ｓｃｃｍ

・ターゲット－基板（ＴＳ）距離：７０ｍｍ

[0028] 上記の成膜条件に従った成膜試験により、以下の様にして、異常放電回数を測定し、この測定後における表面状態の観察を行った。この測定結果が、下記の表３及び表４の「異常放電（回／ｈ）」欄と「スパッタ後ターゲット表面荒れの有無」欄に示されている。

＜異常放電回数の測定＞

上述の条件において１２時間のスパッタリングを行い、ＤＣ電源装置に備えられているアークカウント機能により異常放電の回数を計測した。その後、スパッタチャンバーを開放し、チャンバー内のパーティクルを確認した。

＜スパッタ後のターゲット表面状態の観察＞

異常放電回数の測定後のターゲット表面を観察し、エロージョン部が凸凹

に荒れている場合を、荒れ「有」とし、荒れのない場合を、荒れ「無」とした。

[0029] 上記の成膜条件で得られたＩｎ膜の膜厚を測定し、さらに、そのＩｎ膜の表面について、ヒロック（島状態）の有無を確認した。この観察結果が、表３及び表４の「膜厚（ｎｍ）」欄と、「ＩｎヒロックＩ有無」欄とに示されている。

＜ヒロックの評価方法＞

得られたＩｎ膜を取り出し、電界放射型走査電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ）にて膜表面のＩｎヒロックの有無を確認した。Ｉｎ膜にＩｎヒロックが現れるものを「有」、現れないものを「無」とした。

[0030]

[表3]

	スパッタ特性		膜特性	
	異常放電（回／ｈ）	スパッタ後ターゲット表面荒れの有無	膜厚（nm）	Ｉｎヒロック有無
実施例１	0	無	300	無
実施例２	67	無	300	無
実施例３	0	無	500	無
実施例４	0	無	400	無
実施例５	29	無	400	無
実施例６	74	無	500	無
実施例７	12	無	500	無
実施例８	0	無	500	無
実施例９	102	無	500	無
実施例10	0	無	400	無
実施例11	0	無	300	無
実施例12	73	無	500	無
実施例13	34	無	400	無
実施例14	19	無	400	無
実施例15	0	無	300	無
実施例16	0	無	500	無
実施例17	78	無	400	無
実施例18	0	無	500	無
実施例19	84	無	400	無
実施例20	21	無	400	無
実施例21	0	無	500	無
実施例22	0	無	400	無
実施例23	0	無	500	無
実施例24	0	無	500	無
実施例25	1	無	400	無
実施例26	0	無	400	無
実施例27	13	無	500	無
実施例28	82	無	300	無
実施例29	67	無	400	無

[0031]

[表4]

	スパッタ特性		膜特性	
	異常放電（回／ｈ）	スパッタ後ターゲット表面荒れの有無	膜厚（nm）	Ｉｎヒロック有無
比較例１	0	無	300	有
比較例２	0	無	500	有
比較例３	0	無	300	有
比較例４	0	無	500	有
比較例５	0	無	500	有
比較例６	0	無	400	有

[0032] 以上の表３によれば、実施例１～２９のＩｎスパッタリングターゲットを用いたスパッタリングで成膜されたＩｎ膜のいずれも、Ｉｎヒロックが無いことが確認され、平坦で均一なＩｎ膜が得られた。また、実施例１、３、４、８、１０、１１、１５、１６、１８、２１～２４、２５、２６のＩｎスパッタリングターゲットを用いてスパッタリングを行った場合には、添加元素含有合金相の最大粒径が小さいため、異常放電の発生が皆無であることが分かった。なお、実施例２、５～３、９、１２～１４、１７、１９、２０、２７～２９のＩｎスパッタリングターゲットを用いてスパッタリングを行った場合には、添加元素含有合金相の最大粒径が大きいため、異常放電が発生したが、これは、成膜に影響するものではなく、均一なＩｎ膜が得られた。

[0033] 一方、比較例１、２のＩｎスパッタリングターゲットは、従来技術による場合であって、それらを用いて成膜すると、ターゲット中には、添加元素が含まれていないので、Ｉｎヒロックが発生した。また、比較例３のＩｎスパッタリングターゲットでは、添加元素Ｂｉの量が少なく、比較例４のＩｎスパッタリングターゲットでは、添加元素Ｚｎの量が少なく、比較例５のＩｎスパッタリングターゲットでは、添加元素Ｓｂの量が少なく、さらには比較例６のＩｎスパッタリングターゲットでは、添加元素Ｓｎの量が少ないため、スパッタリング時には、異常放電の発生が見られなかったものの、Ｉｎヒ

ロックが発生した。比較例１～６のＩｎスパッタリングターゲットを用いて成膜されたＩｎ膜のいずれも、膜質改善が見られなかった。

[0034] 以上の様に、本発明による、Ｂｉ、Ｓｂ、Ｓｎ、Ｚｎから選択された１種以上の元素が、合計で０．５～１０．０原子％含有し、残部がＩｎ及び不可避不純物からなる成分組成を有するＩｎスパッタリングターゲットで成膜されたＩｎ膜は、Ｂｉ、Ｓｂ、Ｓｎ、Ｚｎから選択される１種以上の元素が、合計で０．５～１０．０原子％含有し、残部がＩｎ及び不可避不純物からなる成分組成を有し、膜質が改善され、均一なＩｎ膜が得られることを確認した。本発明によるＩｎ膜は、ＣＩＧＳ系薄太陽電池の光吸収層の形成に好適なものであることが分かった。

産業上の利用可能性

[0035] セレン化法によって、Ｃｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ四元系合成膜からなる光吸収層を形成するのに適したＩｎスパッタリングターゲットを提供することにより、その光吸収層を備える太陽電池の性能を向上させることができる。

符号の説明

[0036] １ Ｉｎ

２ Ｉｎ－Ｂｉ化合物

請求の範囲

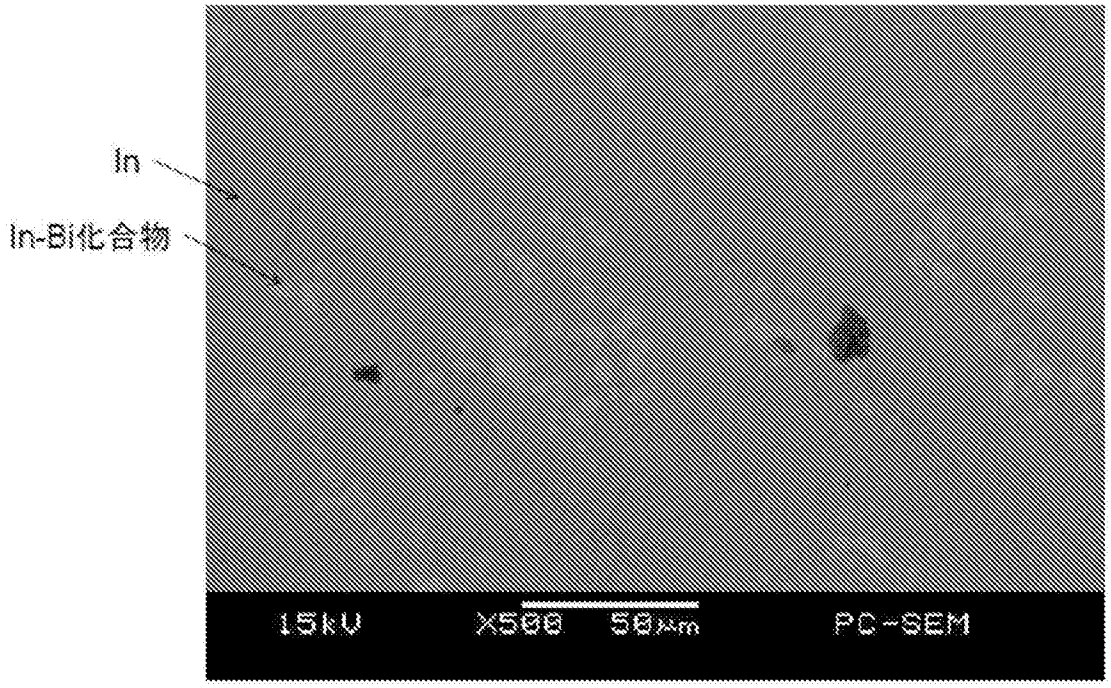
[請求項1] Ｂｉ、Ｓｂ、Ｓｎ、Ｚｎから選択された１種以上の元素を合計で０．５～１０．０原子％含有し、残部がＩｎ及び不可避不純物からなる成分組成を有することを特徴とするＩｎスパッタリングターゲット。

[請求項2] スパッタリングターゲット中の酸素濃度が０．０４質量％以下であることを特徴とする請求項１に記載のＩｎスパッタリングターゲット。

[請求項3] スパッタリングターゲット中のＢｉ、Ｓｂ、Ｓｎ、Ｚｎから選択された１種以上を含む合金相の最大粒径が５０μｍ以下であることを特徴とする請求項１に記載のＩｎスパッタリングターゲット。

[請求項4] Ｂｉ、Ｓｂ、Ｓｎ、Ｚｎから選択される１種以上の元素を、合計で０．５～１０．０原子％含有し、残部がＩｎ及び不可避不純物からなる成分組成を有することを特徴とするＣＩＧＳ太陽電池製造用Ｉｎ膜。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/076811

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C14/34(2006.01)i, *C23C14/14*(2006.01)i, *H01L31/0749*(2012.01)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, C23C14/14, H01L31/0749

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)
JSTPlus(JDreamIII)

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	JP 2004-68054 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 04 March 2004 (04.03.2004), claims; paragraphs [0044] to [0049]; fig. 1 & US 2008/0309223 A1 & EP 1693483 A2 & WO 2004/013372 A1 & KR 10-2006-0069892 A & CN 101260509 A & TW 00I328616 B	1 3 2,4
X Y	JP 2000-121824 A (ULVAC Japan Ltd.), 28 April 2000 (28.04.2000), claims; paragraph [0044] (Family: none)	1 3

☒ 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
07 November, 2014 (07.11.14)	18 November, 2014 (18.11.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/076811

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-172265 A (Heraeus Materials Technology GmbH & Co. KG), 10 September 2012 (10.09.2012), claims; paragraphs [0002], [0024]; fig. 1, 3 & US 2012/0213917 A1 & EP 2492368 A1 & CN 102644053 A & KR 10-2012-0096426 A & TW 201237202 A	3

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７６８１１

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, C23C14/14(2006.01)i, H01L31/0749(2012.01)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, C23C14/14, H01L31/0749

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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）

JSTPlus(JDreamⅢ)

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	JP 2004-68054 A (出光興産株式会社) 2004.03.04, 特許請求の範囲, 【0044】-【0049】, 図1 & US 2008/0309223 A1 & EP 1693483 A2 & WO 2004/013372 A1 & KR 10-2006-0069892 A & CN 101260509 A & TW 00I328616 B	1 3 2,4
X Y	JP 2000-121824 A (日本真空技術株式会社) 2000.04.28, 特許請求の範囲, 【0044】 (ファミリーなし)	1 3

☑　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
０７．１１．２０１４	１８．１１．２０１４

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　９７３０
田中　則充
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
Y	JP 2012-172265 A (ヘレーウス　マテリアルズ　テクノロジー　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクテル　ハフツング　ウント　コンパニー　コマンディートゲゼルシャフト) 2012.09.10, 特許請求の範囲, 【0002】, 【0024】, 図 1, 図 3 & US 2012/0213917 A1 & EP 2492368 A1 & CN 102644053 A & KR 10-2012-0096426 A & TW 201237202 A	3