



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I546401 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：101124901

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 11 日

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

(30)優先權：2011/08/29 日本 JP2011-185591

2011/11/22 日本 JP2011-255066

(71)申請人：J X 日鑛日石金屬股份有限公司 (日本) JX NIPPON MINING &amp; METALS CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：田村友哉 TAMURA, TOMOYA (JP)；坂本勝 SAKAMOTO, MASARU (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

JP 62-101354A

JP 2010-116580A

JP 2010-280944A

審查人員：梁一凡

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：13 共 39 頁

(54)名稱

Cu-Ga 合金濺鍍靶及其製造方法

(57)摘要

本發明之 Cu-Ga 合金濺鍍靶係 Ga 為 29~42.6at%、剩餘部分由 Cu 及不可避免之雜質所構成且經熔解、鑄造而成，其特徵在於：濺鍍表面之平均結晶粒徑為 3mm 以下，靶之剖面組織具有自濺鍍表面朝與濺鍍面平行之中心面方向成長之柱狀組織。Cu-Ga 合金於 Ga 組成為 29at% 以上時成為具有脆性之  $\gamma$  相單相組織。因此，即便藉由鑄造而製作靶，其後亦無法執行壓延、鍛造等步驟，而是維持鑄造組織之原樣。因此，鑄造組織之濺鍍靶成為要件。為了形成與燒結體靶相比品質良好之靶，具有該鑄造組織之濺鍍靶中，重要的是結晶粒小且一致。本發明係藉由以固定之冷卻速度以上之凝固條件連續地固化而提供一種結晶粒徑小且均勻之鑄造組織之靶。

指定代表圖：

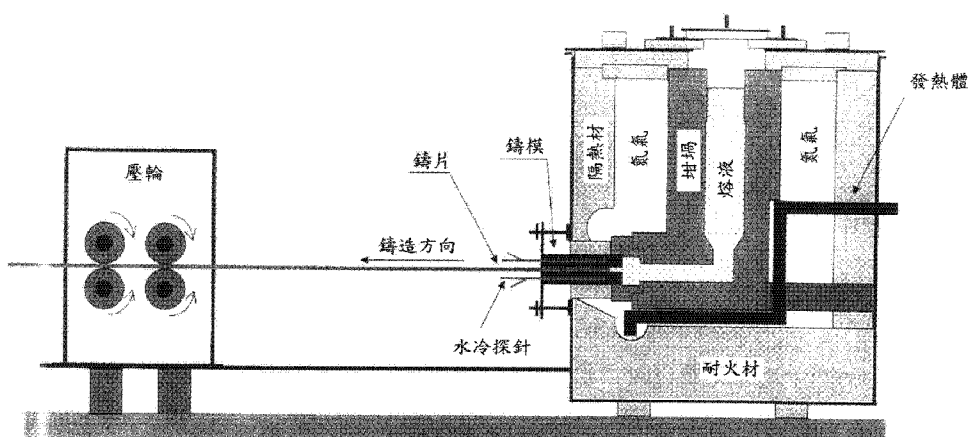


圖1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101124901

※申請日：101.7.11 ※IPC 分類：

C23C 14/34  
H2006.01

一、發明名稱：(中文/英文)

Cu-Ga 合金濺鍍靶及其製造方法

二、中文發明摘要：

本發明之 Cu-Ga 合金濺鍍靶係 Ga 為 29~42.6at%、剩餘部分由 Cu 及不可避免之雜質所構成且經熔解、鑄造而成，其特徵在於：濺鍍表面之平均結晶粒徑為 3mm 以下，靶之剖面組織具有自濺鍍表面朝與濺鍍面平行之中心面方向成長之柱狀組織。Cu-Ga 合金於 Ga 組成為 29at% 以上時成為具有脆性之  $\gamma$  相單相組織。因此，即便藉由鑄造而製作靶，其後亦無法執行壓延、鍛造等步驟，而是維持鑄造組織之原樣。因此，鑄造組織之濺鍍靶成為要件。為了形成與燒結體靶相比品質良好之靶，具有該鑄造組織之濺鍍靶中，重要的是結晶粒小且一致。本發明係藉由以固定之冷卻速度以上之凝固條件連續地固化而提供一種結晶粒徑小且均勻之鑄造組織之靶。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(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

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種形成薄膜太陽電池層之光吸收層即 Cu-In-Ga-Se (以下，記作 CIGS) 四元系合金薄膜時所使用之 Cu-Ga 合金濺鍍靶及其製造方法。

### 【先前技術】

近年來，作為薄膜系太陽電池，正發展高效之 CIGS 系太陽電池之量產，作為其光吸收層製造方法，已知蒸鍍法與硒化法。以蒸鍍法製造之太陽電池具有高轉換效率之優點，但具有低成膜速度、高成本、低生產性之缺點，而硒化法適於產業大量生產。

硒化法之概要製程如下。首先，於鈉鈣玻璃基板上形成鉬電極層，於其上濺鍍成膜 Cu-Ga 層與 In 層之後，藉由氫化硒氣體中之高溫處理而形成 CIGS 層。於該硒化法形成 CIGS 層之製程中之 Cu-Ga 層之濺鍍成膜時係使用 Cu-Ga 靶。

各種製造條件或構成材料之特性等對 CIGS 系太陽電池之轉換效率造成影響，對 CIGS 膜之特性亦造成重大影響。

作為 Cu-Ga 靶之製造方法，有熔解法與粉末法。一般而言，以熔解法製造之 Cu-Ga 靶之雜質污染較少，但缺點亦較多。例如，因無法加大冷卻速度而使組成偏析較大，藉由濺鍍法製作之膜之組成會逐漸變化。

又，由於熔液冷卻時之最終階段易產生縮孔 (shrinkage cavity)，縮孔周邊部分之特性亦變差，且於加工成規定形

狀之情形等無法使用，因此良率差。

進而，Ga 濃度越高，則脆性越是增加，而易破裂，於對靶之加工過程中或濺鍍時易產生破裂或缺損，此亦成為由良率降低所導致之成本增加之原因。

關於以熔解法製造之 Cu-Ga 靶之先前文獻（專利文獻 1）中，具有未觀察到組成偏析之記載，但未顯示任何分析結果等。又，具有無脆性、亦無破裂之記載，但完全沒有加工條件或濺鍍條件之記載，其內容不明確。

進而，僅有實施例中 Ga 濃度範圍之上限為至 30 重量% 之結果，而完全沒有關於特性（包含超出此限度之 Ga 高濃度區域中之脆性或破裂）之記述。

另一方面，以粉末法製作之靶一般而言具有燒結密度低、雜質濃度高等之問題。關於 Cu-Ga 靶之專利文獻 2 中，記載有燒結體靶，但此係與切削靶時易產生破裂或缺損之與脆性相關之先前技術之說明，為了解決此問題，製造兩種粉末，並將其混合而進行燒結。而且，兩種粉末之一者為提高了 Ga 含量之粉末，另一者為降低了 Ga 含量之粉末，且形成由晶界相包圍之二相共存組織。

該步驟係製造兩種粉末者，故而步驟複雜，而且各粉末之硬度等之物性值或組織不同，因此僅藉由進行混合燒結難以形成均勻之燒結體，無法期待相對密度之提高。

密度低之靶當然會有異常放電或微粒產生，若於濺鍍膜表面具有微粒等之異形物，則亦會對其後之 CIGS 膜特性造成惡劣影響，最終多有導致 CIGS 太陽電池之轉換效率大

幅下降之虞。

藉由粉末法製作之 Cu-Ga 濺鍍靶之較大問題在於以下不利之點：步驟複雜，所製作之燒結體之品質未必為良好，且生產成本增大。因此期望熔解、鑄造法，但如上所述，於製造上存在問題，靶自身之品質亦無法提高。

作為先前技術，例如有專利文獻 3。該情形時，記載有藉由連續鑄造添加有高純度銅與微量之鈦 0.04~0.15 重量%或鋅 0.014~0.15wt%之銅合金而將其加工成靶之技術。此種合金並非為鑄造及加工容易，且可應用於鎳添加量超過 29at%之難加工性之 Cu-Ga 合金靶之製造者。

專利文獻 4 中，揭示有以下技術：同樣地以無鑄造缺陷之方式將高純度銅連續鑄造成棒狀，將其壓延並加工成濺鍍靶。其亦同樣地，並非為鑄造及加工容易，且可應用於鎳添加量超過 29at%之難加工性之 Cu-Ga 合金靶之製造者。

專利文獻 5 中，記載有將選自 Ag、Au 等之 24 個元素之材料 0.1~3.0 重量%添加至鋁中並連續鑄造，而製造經單晶化之濺鍍靶。然而，其亦同樣地，並非為鑄造及加工容易，且可應用於鎳添加量超過 29at%之難加工性之 Cu-Ga 合金靶之製造者。

關於上述專利文獻 3~5，揭示有使用連續鑄造法進行製造之例，但任一者均限定於鑄造及加工容易之材料，可以說並未揭示出可解決難加工性之 Cu-Ga 合金靶之製造中存在之問題。

專利文獻 1：日本特開 2000-73163 號公報

專利文獻 2：日本特開 2008-138232 號公報

專利文獻 3：日本特開平 5-311424 號公報

專利文獻 4：日本特開 2005-330591 號公報

專利文獻 5：日本特開平 7-300667 號公報

### 【發明內容】

Cu-Ga 合金於 Ga 組成為 29at% 以上時成為具有脆性之  $\gamma$  相單相組織。因此，即便藉由鑄造而製作靶，其後亦無法執行壓延、鍛造等之步驟，而是維持鑄造組織之原樣。因此，鑄造組織之濺鍍靶成為要件。為了形成與燒結體靶相比而品質良好之靶，具有該鑄造組織之濺鍍靶中，重要的是結晶粒小且一致。此種靶之濺鍍特性良好，可形成品質更佳之濺鍍膜。然而，於通常之鑄造法中，於成為某程度之大型尺寸時，凝固速度會因部位而變化，故而非常難使整個面均勻。本發明係藉由以固定之冷卻速度以上之凝固條件連續地固化而提供一種結晶粒徑小且均勻之鑄造組織之靶。

為了解決上述課題，本發明人等經潛心研究後結果發現，藉由連續鑄造法而可獲得結晶粒徑經調整之 CuGa 合金濺鍍靶，從而完成本發明。

根據上述見解，本發明提供以下之發明。

1) 一種 Cu-Ga 合金濺鍍靶，其係 Ga 為 29~42.6at%、剩餘部分由 Cu 及不可避免之雜質構成且經熔解、鑄造而成之板狀，其特徵在於：自濺鍍表面朝與濺鍍面平行之中心

面之平均結晶粒徑為 3mm 以下，靶之剖面組織具有於濺鍍表面之方向成長之柱狀組織。

2) 如上述 1 之 Cu-Ga 合金濺鍍靶，其中，P、S、Fe、Ni、Ag 之各雜質的含量分別為 10wtppm 以下。

3) 如上述 1 或 2 之 Cu-Ga 合金濺鍍靶，其中，氣體成分 C、O、N、H 之含量共計為 300wtppm 以下。

4) 如上述 1 至 3 中任一項之 Cu-Ga 合金濺鍍靶，其中，靶之組織為  $\gamma$  相之單相組織。

5) 如上述 1 至 4 中任一項之 Cu-Ga 合金濺鍍靶，其具有自靶兩方之寬幅面（一方之面成為濺鍍面）朝與濺鍍表面平行之中心面而於垂直方向成長之柱狀組織。

6) 如上述 1 至 5 中任一項之 Cu-Ga 合金濺鍍靶，其係藉由連續鑄造而製成之靶。

7) 一種 Ga 為 29~42.6at%、剩餘部分由 Cu 及不可避免之雜質構成的 Cu-Ga 合金濺鍍靶之製造方法，其係使靶原料於坩堝內熔解，將該熔液注入至具備水冷探針之鑄模而連續地製造由 Cu-Ga 合金構成之鑄造體，進而對其進行機械加工而製造 Cu-Ga 合金靶，其特徵在於，將上述鑄造體自熔點至 400°C 之凝固速度控制為 380~1000°C/min，且將該鑄造體之組織形成為自鑄模內壁朝鑄造體之內部方向成長之柱狀之組織，該 Cu-Ga 合金濺鍍靶係由。

8) 如上述 7 之 Cu-Ga 合金濺鍍靶之製造方法，其中，濺鍍表面之平均結晶粒徑為 3mm 以下，靶之剖面組織具有自濺鍍表面朝與濺鍍面平行之中心面成長之柱狀組織。

9) 如上述 7 之 Cu-Ga 合金濺鍍靶之製造方法，其中，使自鑄模之抽出速度為  $50\text{mm}/\text{min} \sim 150\text{mm}/\text{min}$ 。

10) 如上述 7 或 8 之 Cu-Ga 合金濺鍍靶之製造方法，其係使用連續鑄造裝置而鑄造。

11) 如上述 7 至 10 中任一項之 Cu-Ga 合金濺鍍靶之製造方法，其中，自鑄模間歇地抽出鑄造體。

12) 如上述 7 至 11 中任一項之 Cu-Ga 合金濺鍍靶之製造方法，其中，使 P、S、Fe、Ni、Ag 各雜質的含量分別為未達 10wtppm。

13) 如上述 7 至 12 中任一項之 Cu-Ga 合金濺鍍靶之製造方法，其中，使氣體成分 C、O、N、H 之含量合計為 300wtppm 以下。

14) 如上述 7 至 13 中任一項之 Cu-Ga 合金濺鍍靶之製造方法，其中，使靶之組織為  $\gamma$  相之單相組織。

根據本發明，使用具有結晶粒小且一致之鑄造組織之 Cu-Ga 合金靶進行濺鍍，藉此可獲得微粒之產生少、均質之 Cu-Ga 系合金膜，又具有可大幅降低 Cu-Ga 合金靶之製造成本之效果。可由此種濺鍍膜而製造光吸收層及 CIGS 系太陽電池，因此具有以下優異之效果：抑制 CIGS 太陽電池之轉換效率之降低，並且可製作低成本之 CIGS 系太陽電池。

### 【實施方式】

本申請案發明之 Cu-Ga 合金濺鍍靶係 Ga 為 29~42.6at%、剩餘部分由 Cu 及不可避免之雜質構成且經熔解、

鑄造而成之 Cu-Ga 合金濺鍍靶。

一般而言，燒結品係以使相對密度為 95% 以上為目標。其原因在於，若相對密度低，則於濺鍍中內部空孔露出時會於早期進行以空孔周邊為起點之濺出或異常放電所導致之於膜產生顆粒或發展表面凹凸化，從而易引起以表面突起（結核）為起點之異常放電等。

鑄造品大致可達成相對密度為 100%，該結果具有可抑制產生濺鍍不同之微粒之效果。此可謂鑄造品之較大優點之一。

Ga 之含量因係形成製造 CIGS 系太陽電池時所必要之 Cu-Ga 合金濺鍍膜的要件，故而為必要，於 Ga 之含量為 29~42.6at% 之範圍內可獲得  $\gamma$  相之單相之鑄造組織。於該範圍外之條件下會產生異相，無法形成鑄造組織之均勻組織。根據以上所述，將 Ga 之添加量設為上述範圍。

又，本發明之濺鍍靶，使濺鍍表面（自濺鍍方向觀察之靶之面）之平均結晶粒徑為 3 $\mu\text{m}$  以下。具有細微結晶粒徑之組織的濺鍍面有助於形成均勻之膜。

該平均結晶粒徑可藉由控制抽出速度而達成，可使平均結晶粒徑為 2 $\mu\text{m}$  以下，進而可使平均結晶粒徑為 1 $\mu\text{m}$  以下。

又，本申請案發明之靶，剖面組織具有自濺鍍表面朝與濺鍍面平行之中心面之方向成長之柱狀組織。此係本申請案發明之較大特徵之一。

Cu-Ga 合金之鑄造品於鑄模內凝固時，自鑄模之壁面

朝內部方向結晶成長成柱狀，但大部分係自寬幅之鑄模壁面朝中心方向成長為柱狀。進而其大多係於垂直方向成長為柱狀。該結果為，靶之剖面組織成為自濺鍍表面朝與濺鍍面平行之中心面之方向成長之柱狀組織。該柱狀結晶之平均直徑為 3mm 以下。

因此，於濺鍍時，該表面露出，故而濺鍍面之平均結晶粒徑成為 3mm 以下。於柱狀結晶之平均直徑超過 3mm 之情形時，柱結晶之寬度與長度接近 1:1，從而不能稱為柱狀晶。

該結果為，鑄造靶中產生粗大粒子，就其形狀而言，某一部分成為柱狀晶，某一部分成為球狀化之粒子，形成不均勻化，且於厚度方向稀疏地產生有複數個，故而不佳。自此含義而言，必需使濺鍍表面之平均結晶粒徑為 3mm 以下。

作為 Cu-Ga 合金濺鍍靶中之雜質，可舉出 P、S、Fe、Ni、Ag，該等各雜質之含量較理想的是分別未達 10wtppm。該等可於原料之階段進行調整。此係用以提高 CIGS 系太陽電池之特性之較佳之要件。

同樣地，氣體成分 C、O、N、H 之含量較理想的是合計 300wtppm 以下。此可藉由採用 Cu-Ga 合金熔液之脫氣與於鑄造階段防止大氣混入之策略（例如，與鑄模、耐火材之密封材之選擇及該密封部分之氫氣或氮氣之導入）而達成。與上述同樣地，此係用以提高 CIGS 系太陽電池之特性之較佳要件。

本申請案發明之 Cu-Ga 合金濺鍍靶可限定於將靶之組織限定為  $\gamma$  相之單相組織之要件。

又，可形成為自靶之兩方之寬幅面（一方之面成為濺鍍面）朝與濺鍍表面平行之中心面之方向成長之柱狀組織，該情形時，亦可形成為使其大多於垂直方向成長之柱狀組織。進而，Cu-Ga 合金濺鍍靶可形成為具有藉由連續鑄造而製成之鑄造組織之靶。

本發明提供一種 Cu-Ga 合金濺鍍靶之製造方法，其係於製造 Ga 為 29~42.6at%、剩餘部分由 Cu 及不可避免之雜質構成之 Cu-Ga 合金濺鍍靶時，將靶原料於坩堝內熔解，將該熔液注入至具備水冷探針之鑄模而連續地製造由 Cu-Ga 合金構成之鑄造體，進而對其進行機械加工而製造 Cu-Ga 合金靶。再者，鑄模可根據矩形、圓柱、圓筒等所需之靶形狀而適當選擇。該情形時，將上述鑄造體自熔點至 400°C 之凝固速度控制為 380~1000°C/min，且該鑄造體之組織形成為於鑄模內壁方向成長之柱狀組織。

該結果為，濺鍍表面之平均結晶粒徑為 3mm 以下，靶之剖面組織可形成為自濺鍍表面朝與濺鍍面平行之中心面成長之柱狀組織。使自鑄模之抽出速度為 50mm/min~150mm/min，藉此可調節 Cu-Ga 合金濺鍍靶之平均結晶粒徑。

上述鑄造體藉由使用連續鑄造裝置進行鑄造、進而自鑄模間歇地抽出鑄造體而可更容易地製造。此種鑄造方法中，可使 P、S、Fe、Ni、Ag 各雜質之含量分別為 10wtppm

以下，進而為 5wtppm 以下。

又，可使氣體成分 C、O、N、H 之含量合計為 300wtppm 以下，進而可使靶之組織為  $\gamma$  相之單相組織。

於製造 Cu-Ga 合金濺鍍靶時，可製造自鑄模拉出之鑄造體之剖面寬度為 50mm~320mm、厚度為 5mm~30mm 之鑄造體，並進行機械加工及表面研磨，最終加工成靶，雖然該製造條件為任意，但可謂較佳之條件。

於由 Cu-Ga 系合金膜構成之光吸收層及 CIGS 系太陽電池之製作中，組成之偏移會使光吸收層及 CIGS 系太陽電池之特性產生較大變化，但於使用本發明之 Cu-Ga 合金濺鍍靶而成膜之情形時，完全未觀察到上述組成偏移。與燒結品相比，此為鑄造品之較大優點之一。

將本發明中使用之代表性的連續鑄造裝置之剖面圖示於圖 1。又，將其主要部分放大圖（剖面圖）示於圖 2。再者，圖 1 及圖 2 係橫型連續鑄造方式，但可使用縱型連續鑄造方式。如圖 1 及圖 2 所示，將成分調整後之 Cu-Ga 合金之熔液導入至坩堝內。坩堝通常使用石墨製之坩堝，但亦可使用其他的陶瓷製之坩堝。

坩堝之周圍由耐火材包圍，該耐火材中，有鑄模（一部分）、加熱坩堝之加熱裝置、及防止來自與鑄模、耐火材之密封部之大氣混入之氮氣導入部。藉由該氮氣之導入，亦可將氮氣供給至鑄模內之熔液中，進行熔液之起泡。藉由該熔液之起泡而可去除熔液內之氣體成分，有效地實施氣體成分之降低化。圖 1 中，上述加熱裝置係使用電阻加

熱裝置（發熱體），但亦可使用感應加熱裝置。

鑄模之另一端，於鑄模內部配置有水冷探針而成為可冷卻鑄模之構造。如圖 2 所示，於開始鑄造之前，於鑄模內導入虛設棒（dummy bar）。作為虛設棒，宜使用純銅製之虛設棒。於該虛設棒與鑄模之間隙中，如圖 2 所示，較理想的是形成可導入氮氣之構造。於使 Cu-Ga 合金之熔液與該虛設棒接觸、熔接、凝固之同時，自鑄模拉出虛設棒，並與此同時，自鑄模拉出已凝固之 Cu-Ga 合金。

如圖 1 所示於開始穩固地拉出時，使用配置於前方之壓輪（pinch roller）拉出鑄片（Cu-Ga 合金鑄造體）。

於間歇地拉出之情形時，可藉由控制該壓輪之驅動而進行。該間歇地拉出於實現降低雜質方面為有效。認為其係於熔液凝固時為了使 Cu-Ga 合金中所含之雜質朝熔液側吐出。此與高純度化手法之一即 zone melting（帶域熔融法）為原理相同。

#### 實施例

其次，對本發明之實施例進行說明。再者，本實施例僅為一例，並非限制於該例。即，於本發明之技術思想之範圍內，包含由整個說明書可把握之發明及實施例以外之態樣或變形之全部。

#### （實施例 1）

首先，使用如圖 1 所示之連續鑄造裝置，將銅（Cu：純度 4N）原料 20kg 放入至碳製坩堝中，使坩堝內成為氮氣環境，加熱至 1250°C。該高溫之加熱係為了使虛設棒與 Cu

— Ga 合金熔液熔接。

其次，調整添加元素 Ga (純度：4N)，以使 Ga 濃度成為 29at% 之組成比，並導入至加熱坩堝中。於坩堝之加熱中，使用電阻加熱裝置 (石墨元件)。熔解坩堝之形狀為  $140\text{mm}\phi \times 400\text{mm}\phi$ ，鑄模之材質為石墨製，鑄造塊之形狀為  $65\text{mmw} \times 12\text{mmt}$  之板，進行連續鑄造。

於原料熔解之後，使熔液溫度下降至  $950^\circ\text{C}$ ，於熔液溫度與鑄模溫度已穩定之時點，開始抽出。如圖 1 所示，由於鑄模之前端插入有虛設棒，故而藉由拉出該虛設棒而將凝固之鑄片拉出。

抽出模係以驅動 0.5 秒、停止 2.5 秒而反覆進行，改變頻率，使抽出速度為  $30\text{mm}/\text{min}$ 。將鑄片之抽出速度與冷卻速度之關係示於圖 3 中。如圖 3 所示，抽出速度 ( $\text{mm}/\text{min}$ ) 與冷卻速度 ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ ) 成比例關係，若提昇抽出速度 ( $\text{mm}/\text{min}$ )，則冷卻速度亦上升。

鑄模中，如圖 2 所示，插入有水冷探針，分別對自熔液側起算之  $30\text{mm}$ 、 $50\text{mm}$ 、 $70\text{mm}$ 、 $90\text{mm}$ 、 $110\text{mm}$  及  $20\text{mm}$  之 5 點以熱電對進行溫度測量，直至鑄模之約一半之位置為止。測定結果中，每  $20\text{mm}$  有約  $130^\circ\text{C}$  之溫度梯度。將該結果示於表 1。表 1 中，亦同時顯示 Ga 添加量、氣體成分 C、O、N、H 量 (wtppm)。

[表 1]

		Ca	C	O	N	H
	單位	at%	wtppm	wtppm	wtppm	wtppm
比較例 1	10mm/min	29.0	30	30	<10	<10
比較例 2	20mm/min	29.0	20	50	<10	<10
實施例 1	30mm/min	29.2	20	40	<10	<10
實施例 2	50mm/min	29.3	50	40	<10	<10
實施例 3	92mm/min	29.2	30	60	<10	<10
實施例 4	159mm/min	29.3	30	30	<10	<10

將鑄片之抽出速度與冷卻速度之關係示於圖 3。圖 4 係表示使抽出速度變化時之表面顯微鏡照片之圖，於實施例 1 之抽出速度為相對較快之 30mm/min 時，鑄片之表面進行機械加工（表面研磨）而形成靶，將該研磨面以硝酸蝕刻而成之表面之顯微鏡照片示於圖 4。圖 4 之中央左側所示之靶表面之平均結晶粒徑為 3 $\mu$ m 以下，大多為 1 $\mu$ m 以下。

另一方面，將鑄片之與抽出方向平行之剖面、即進行機械加工（表面研磨）後形成靶之情形時之研磨面進而以硝酸蝕刻而成表面之顯微鏡照片示於圖 5。

如圖 5 之自上方起第 3 幅照片所示，觀察到柱狀晶沿鑄片之抽出方向彎曲。然而，該柱狀晶即便於中心面附近彎曲，其程度亦較小，故而靶之表面成為始終可獲得平均結晶粒徑為 3 $\mu$ m 以下之組織的組織，因此於濺鍍時不會特別成為問題。

使用如此具有結晶粒小且一致之鑄造組織之 Cu-Ga 合金靶進行濺鍍，藉此具有可獲得微粒之產生少、均質之 Cu-Ga 系合金膜之優異之效果。

## ( 實施例 2 )

實施例 2 係使抽出速度較實施例 1 更快、即為 50mm/min 之情形，其他製造條件與實施例 1 相同之情形。鑄片之表面進行機械加工（表面研磨）而形成靶，將該靶研磨面以硝酸蝕刻而成之表面之顯微鏡照片示於圖 4。圖 4 之中央右側所示之本實施例 2 之靶表面之平均結晶粒徑為 2mm 以下，大多為 1mm 以下。

另一方面，將鑄片之與抽出方向平行之剖面、即進行機械加工（表面研磨）後形成靶之情形時之研磨面進而以硝酸蝕刻而成之表面之顯微鏡照片示於圖 5。如圖 5 之自上方起第 4 幅照片所示，觀察到柱狀晶自成為靶之表面之鑄片之表面朝與濺鍍面平行之中心面稍微彎曲，成大致垂直方向。而且，靶之表面始終可獲得平均結晶粒徑為 3mm 以下之組織。

使用如此具有結晶粒小且一致之鑄造組織之 Cu-Ga 合金靶進行濺鍍，藉此具有可獲得微粒之產生少、均質之 Cu-Ga 系合金膜之優異之效果。

## ( 實施例 3 )

實施例 3 係使抽出速度較實施例 2 更快、即為 92mm/min 之情形，其他製造條件與實施例 1 及實施例 2 相同之情形。鑄片之表面進行機械加工（表面研磨）而形成靶，將該靶研磨面以硝酸蝕刻而成之表面之顯微鏡照片示於圖 4。圖 4 之中央右側所示之本實施例 3 之靶表面之平均結晶粒徑為 1mm 以下。

另一方面，將鑄片之與抽出方向平行之剖面、即進行機械加工（表面研磨）後形成靶之情形時之研磨面進而以硝酸蝕刻而成之表面之顯微鏡照片示於圖 5。

如圖 5 之自上方起第 5 幅照片所示，觀察到柱狀晶自成為靶之表面之鑄片之表面朝與濺鍍面平行之中心面而成大致垂直方向。而且，靶之表面始終可獲得平均結晶粒徑為 1mm 以下之組織。

使用如此具有結晶粒小且一致之鑄造組織之 Cu-Ga 合金靶進行濺鍍，藉此具有可獲得微粒之產生少、均質之 Cu-Ga 系合金膜之優異之效果。

（實施例 4）

實施例 4 係使抽出速度較實施例 3 更快、即為 159mm/min 之情形，其他製造條件與實施例 1、實施例 2 及實施例 3 為相同情形。鑄片之表面進行機械加工（表面研磨）而形成靶，將該靶研磨面以硝酸蝕刻而成表面之顯微鏡照片示於圖 4。圖 4 之中央右側所示之本實施例 4 之靶表面之平均結晶粒徑為 1mm 以下。

另一方面，將鑄片之與抽出方向平行之剖面、即進行機械加工（表面研磨）後形成靶之情形時之研磨面進而以硝酸蝕刻而成之表面之顯微鏡照片示於圖 5。

如圖 5 之自上方起第 6 幅照片所示，觀察到柱狀晶自鑄片之表面朝與濺鍍面平行之中心面而成大致垂直方向。而且，靶之表面始終可獲得平均結晶粒徑為 1mm 以下之組織。

使用如此具有結晶粒小且一致之鑄造組織之 Cu-Ga 合金靶進行濺鍍，藉此具有可獲得微粒之產生少、均質之 Cu-Ga 系合金膜之優異之效果。

(比較例 1)

比較例 1 係使抽出速度較實施例 1 慢、即為  $10\text{mm}/\text{min}$  之情形，其他製造條件與實施例 1 相同之情形。鑄片之表面進行機械加工（表面研磨）而形成靶，將該靶研磨面以硝酸蝕刻而成之表面之顯微鏡照片示於圖 4。圖 4 之上左側所示之本比較例 1 之靶表面之平均結晶粒徑超過  $3\mu\text{m}$ ，其粒徑不一致。

另一方面，將鑄片之與抽出方向平行之剖面、即進行機械加工（表面研磨）後形成靶之情形時之研磨面進而以硝酸蝕刻而成之表面之顯微鏡照片示於圖 5。如圖 5 之自上方起第 1 幅照片所示，可知結晶自鑄片之表面朝與濺鍍面平行之中心面彎曲（流動）較大。

如圖 3 所示，連續鑄造中，於抽出速度較慢之情形時，冷卻速度變慢，特別是鑄片之內部與表面（與鑄模接觸之面）相比凝固變慢，故而認為相對於初期析出之柱狀晶，繼續析出延遲因而成傾斜狀（彎曲狀）。因此認為，鑄片之表面出現之結晶之形狀反映傾斜狀（彎曲狀）之形狀，結晶之橫剖面不僅成粒形，而且不一致且粗大化。

該結果為，對由上述鑄片獲得之靶之表面而言，若靠近中心面，則會獲得平均結晶粒徑超過  $3\mu\text{m}$ 、形狀不一致之組織。若使用如此具有結晶粒不一致之鑄造組織之 Cu-

Ga 合金靶進行濺鍍，則會產生以下問題：微粒之產生變多而成為不均質之 Cu-Ga 系合金膜。

(比較例 2)

比較例 2 係使抽出速度較比較例 1 稍快、即為 20mm/min 之情形，其他製造條件與比較例 1 相同之情形。鑄片之表面進行機械加工（表面研磨）而形成靶，將該靶研磨面以硝酸蝕刻而成之表面之顯微鏡照片示於圖 4。圖 4 之上右側所示之本比較例 2 之靶表面之平均結晶粒徑超過 3mm，其粒徑為不一致。其流動較比較例 1 有若干改善，但無法達成本申請案發明之目。

另一方面，將鑄片之與抽出方向平行之剖面、即進行機械加工（表面研磨）後形成靶之情形時之研磨面進而以硝酸蝕刻而成之表面之顯微鏡照片示於圖 5。如圖 5 之自上方起第 2 幅照片所示，可知結晶自鑄片之表面朝與濺鍍面平行之中心面彎曲（流動）較大。

該結果為，對靶之表面而言，若靠近中心面，則會獲得平均結晶粒徑超過 3mm、形狀不一致之組織。若使用如此具有結晶粒不一致之鑄造組織之 Cu-Ga 合金靶進行濺鍍，則會產生以下問題：微粒之產生變多而成為不均質之 Cu-Ga 系合金膜。

如上述實施例及比較例所示，可知 Ga 為 29~42.6at%、剩餘部分由 Cu 及不可避免之雜質構成且經熔解、鑄造而成之 Cu-Ga 合金濺鍍靶中，濺鍍表面之平均結晶粒徑為 3mm 以下，靶之剖面組織具有自濺鍍表面朝與濺鍍面平行之中

心面之方向成長之柱狀組織，此於形成微粒產生少、均質之 Cu-Ga 系合金膜方面具有重要之作用。

(實施例 5)

其次，本實施例 5 中，表示高濃度地含有表 2 所示之雜質作為 Cu 原料中所含之主要雜質之情形，即，含有 P：2.8wtppm、S：3.9wtppm、Fe：1.3wtppm、Ni：0.63wtppm、Ag：8.6wtppm 之雜質之例。再者，氣體成分與實施例 4 為相同，即為 C：30wtppm、O：30wtppm、N：<10wtppm、H：<10wtppm 之情形。

本實施例 5 之連續鑄造法係以與實施例 4 相同之方法而實施。該結果為，可獲得具有與實施例 4 相同之結晶粒小且一致之鑄造組織之 Cu-Ga 合金靶。因此，原料之雜質，不會對鑄造組織造成影響。

而且，本實施例 5 中，測定經連續鑄造而製造之雜質量為，P：0.33wtppm、S：2.6wtppm、Fe：0.5wtppm、Ni：0.21wtppm、Ag：1.3wtppm，獲得大的降低效果。如此，經連續鑄造而製造之 Cu-Ga 合金之鑄造靶具有可獲得雜質之降低效果之特徵。認為其原因在於，如上所述，於熔液凝固時使 Cu-Ga 合金中所含之雜質朝熔液側吐出。認為此係藉由與高純度化之手法之一即 zonemelting 法（帶域熔融法）相同之原理而使雜質降低。

[表 2]

	Cu 原料	比較例 3	實施例 5
P	2.8	2.2	0.33
S	3.9	3.2	2.6
Fe	1.3	0.64	0.5
Ni	0.63	0.55	0.21
Ag	8.6	10	1.3

雜質含量 (單位: wtpm)

(比較例 3)

其次，本實施例 3 中，表示高濃度地含有表 2 所示之雜質作為 Cu 原料中所含之主要雜質之情形，即含有 P：2.8wtpm、S：3.9wtpm、Fe：1.3wtpm、Ni：0.63wtpm、Ag：8.6wtpm 之雜質之例。

本比較例 3 之鑄造法係藉由注入法、即通常之鑄造法而鑄造出與實施例 4 相同尺寸之石墨製鑄模者。

該結果為，測定由本比較例 3 所製造之雜質量為，P：2.2wtpm、S：3.2wtpm、Fe：0.64wtpm、Ni：0.55wtpm、Ag：10wtpm，未發現降低雜質之效果。

由該實施例 5 與比較例 3 之對比而可確認，經連續鑄造而製造之 Cu-Ga 合金之鑄造靶之以下效果較為顯著：不僅獲得鑄造組織之改良，而且獲得降低雜質之效果。

(實施例 6)

本實施 6 中，為了製造 Ga 為 35at%、剩餘部分為 Cu 之 Cu-Ga 合金，準備 4N 之 Cu 原料及 4N 之 Ga 原料。該等原料中，含有 P：2.8wtpm、S：3.9wtpm、Fe：1.3wtpm、Ni：0.63wtpm、Ag：8.6wtpm 作為雜質，以及含有 C：

30wtppm、O：30wtppm、N：<10Wtppm、H：<10wtppm 作為氣體成分。

使用與實施例 1 相同之連續鑄造裝置，將坩堝加熱至 1250°C，投入上述 Cu 原料與 Ga 原料之後，使熔液溫度下降至 915°C，於溫度穩定後開始進行鑄片之抽出。抽出速度設為 30mm/min。

其他製造條件與實施例 1、實施例 2 及實施例 3 為相同之情形。鑄片之表面進行機械加工（表面研磨）而形成靶，將該靶研磨面以硝酸蝕刻而成之表面之顯微鏡照片示於圖 6。本實施例 6 之靶表面之平均結晶粒徑為 1mm 以下。

另一方面，將鑄片之與抽出方向平行之剖面、即進行機械加工（表面研磨）後形成靶之情形時之研磨面進而以硝酸蝕刻而成之表面之顯微鏡照片示於圖 7。

如該照片所示，觀察到柱狀晶自鑄片之表面朝與濺鍍面平行之中心面而成大致垂直方向。而且，靶之表面始終可獲得平均結晶粒徑為 1mm 以下之組織。

本實施例 6 中，測定經連續鑄造而製造之雜質量為，P：0.24wtppm、S：2.3wtppm、Fe：0.45wtppm、Ni：0.17wtppm、Ag：1.5wtppm，獲得較大之降低效果。又，氣體雜質為 C：20wtppm、O：30wtppm、N<10wtppm、H：<10wtppm。將該結果示於表 3。

如上所示，經連續鑄造而製造之 Cu—Ga 合金之鑄造靶具有可獲得降低雜質之效果之特徵。認為其原因在於，如上所述，於熔液凝固時使 Cu—Ga 合金中所含之雜質朝熔液

側吐出。

[表 3]

	抽出速度	Ga 組成	C	O	N	H	P	S	Fe	Ni	Ag
實施例 6	30mm/min	35.0at%	20	30	<10	<10	0.24	2.3	0.45	0.17	1.5
實施例 7	150mm/min	35.0at%	20	30	<10	<10	0.38	2.5	0.53	0.19	1.4
實施例 8	30mm/min	40.0at%	20	40	<10	<10	0.33	2.4	0.38	0.21	1.8
實施例 9	150mm/min	40.0at%	30	30	<10	<10	0.41	2.8	0.48	0.24	2.1

※雜質單位 wtppm

( 實施例 7 )

本實施例 7 中，為了製造 Ga 為 35at%、剩餘部分為 Cu 之 Cu-Ga 合金，準備 4N 之 Cu 原料及 4N 之 Ga 原料。該等原料中，含有 P：2.8wtppm、S：3.9wtppm、Fe：1.3wtppm、Ni：0.63wtppm、Ag：8.6wtppm 作為雜質，以及含有 C：30wtppm、O：30wtppm、N：<10wtppm、H：<10wtppm 作為氣體成分。

使用與實施例 1 相同之連續鑄造裝置，將坩堝加熱至 1250℃，投入上述 Cu 原料與 Ga 原料之後，使熔液溫度下降至 915℃，於溫度穩定後開始進行鑄片之抽出。抽出速度設為 150mm/min。

其他製造條件與實施例 1、實施例 2 及實施例 3 為相同之情形。鑄片之表面進行機械加工（表面研磨）而形成靶，將該靶研磨面以硝酸蝕刻而成之表面之顯微鏡照片示於圖 8。本實施例 7 之靶表面之平均結晶粒徑為 1mm 以下。

另一方面，將鑄片之與抽出方向平行之剖面、即進行機械加工（表面研磨）後形成靶之情形時之研磨面進而以

硝酸蝕刻而成之表面之顯微鏡照片示於圖 9。

如該照片所示，觀察到柱狀晶自鑄片之表面朝靶表面而成大致垂直方向。而且，靶之表面始終可獲得平均結晶粒徑為 1mm 以下之組織。

本實施例 7 中，測定經連續鑄造而製造之雜質量為，P：0.38wtppm、S：2.5wtppm、Fe：0.53wtppm、Ni：0.19wtppm、Ag：1.4wtppm，獲得較大之降低效果。又，氣體雜質為 C：20wtppm、O：30wtppm、N<10wtppm、H：<10wtppm。將該結果示於表 3。

如上所示，經連續鑄造而製造之 Cu—Ga 合金之鑄造靶具有可獲得降低雜質之效果之特徵。認為其原因在於，如上所述，於熔液凝固時使 Cu—Ga 合金中所含之雜質朝熔液側吐出。

( 實施例 8 )

本實施例 8 中，為了製造 Ga 為 40at%、剩餘部分為 Cu 之 Cu—Ga 合金，準備 4N 之 Cu 原料及 4N 之 Ga 原料。該等原料中，含有 P：2.8wtppm、S：3.9wtppm、Fe：1.3wtppm、Ni：0.63wtppm、Ag：8.6wtppm 作為雜質，以及含有 C：30wtppm、O：30wtppm、N：<10wtppm、H：<10wtppm 作為氣體成分。

使用與實施例 1 相同之連續鑄造裝置，將坩堝加熱至 1250°C，投入上述 Cu 原料與 Ga 原料之後，使熔液溫度下降至 860°C，於溫度穩定後開始進行鑄片之抽出。抽出速度設為 30mm/min。

其他製造條件與實施例 1、實施例 2 及實施例 3 為相同之情形。鑄片之表面進行機械加工（表面研磨）而形成靶，將該靶研磨面以硝酸蝕刻而成之表面之顯微鏡照片示於圖 10。本實施例 8 之靶表面之平均結晶粒徑為 1mm 以下。

另一方面，將鑄片之與抽出方向平行之剖面、即進行機械加工（表面研磨）後形成靶之情形時之研磨面進而以硝酸蝕刻而成之表面之顯微鏡照片示於圖 11。如該照片所示，觀察到柱狀晶自鑄片之表面朝與濺鍍面平行之中心面而成大致垂直方向。而且，靶之表面始終可獲得平均結晶粒徑為 1mm 以下之組織。

本實施例 8 中，測定經連續鑄造而製造之雜質量為，P：0.33wtppm、S：2.4wtppm、Fe：0.38wtppm、Ni：0.21wtppm、Ag：1.8wtppm，獲得較大之降低效果。又，氣體雜質為 C：20wtppm、O：40wtppm、N<10wtppm、H<10wtppm。將該結果示於表 3。

如上所示，經連續鑄造而製造之 Cu-Ga 合金之鑄造靶具有可獲得降低雜質之效果之特徵。認為其原因在於，如上所述，於熔液凝固時使 Cu-Ga 合金中所含之雜質朝熔液側吐出。

#### （實施例 9）

本實施例 9 中，為了製造 Ga 為 40at%、剩餘部分為 Cu 之 Cu-Ga 合金，準備 4N 之 Cu 原料及 4N 之 Ga 原料。該等原料中，含有 P：2.8wtppm、S：3.9wtppm、Fe：1.3wtppm、Ni：0.63wtppm、Ag：8.6wtppm 作為雜質，以及含有 C：

30wtppm、O：30wtppm、N：<10wtppm、H：<10wtppm 作為氣體成分。

使用與實施例 1 相同之連續鑄造裝置，將坩堝加熱至 1250°C，投入上述 Cu 原料與 Ga 原料之後，使熔液溫度下降至 860°C，於溫度穩定後開始進行鑄片之抽出。抽出速度設為 150mm/min。

其他製造條件與實施例 1、實施例 2 及實施例 3 為相同之情形。鑄片之表面進行機械加工（表面研磨）而形成靶，將該靶研磨面以硝酸蝕刻而成之表面之顯微鏡照片示於圖 12。本實施例 9 之靶表面之平均結晶粒徑為 1mm 以下。

另一方面，將鑄片之與抽出方向平行之剖面、即進行機械加工（表面研磨）後形成靶之情形時之研磨面進而以硝酸蝕刻而成之表面之顯微鏡照片示於圖 13。如該照片所示，觀察到柱狀晶自鑄片之表面朝與濺鍍面平行之中心面而成大致垂直方向。而且，靶之表面始終可獲得平均結晶粒徑為 1mm 以下之組織。

本實施例 9 中，測定經連續鑄造而製造之雜質量為，P：0.41wtppm、S：2.8wtppm、Fe：0.48wtppm、Ni：0.24wtppm、Ag：2.1wtppm，獲得較大之降低效果。又，氣體雜質為 C：30wtppm、O：30wtppm、N：<10wtppm、H：<10wtppm。將該結果示於表 3。

如上所示，經連續鑄造而製造之 Cu-Ga 合金之鑄造靶具有可獲得降低雜質之效果之特徵。認為其原因在於，如上所述，於熔液凝固時使 Cu-Ga 合金中所含之雜質朝熔液

側吐出。

[產業上之可利用性]

根據本發明，使用具有結晶粒小且一致之鑄造組織之 Cu-Ga 合金靶進行濺鍍，藉此可獲得微粒之產生少、均質之 Cu-Ga 系合金膜，又具有可大幅降低 Cu-Ga 合金靶之製造成本之效果。可由此種濺鍍膜而製造光吸收層及 CIGS 系太陽電池，故而對於用以抑制 CIGS 太陽電池之轉換效率降低之太陽電池為有用。

【圖式簡單說明】

圖 1 係代表性連續鑄造裝置之剖面概略說明圖。

圖 2 係連續鑄造裝置之主要部分放大說明圖。

圖 3 係表示鑄片之抽出速度與冷卻速度之關係之圖。

圖 4 係表示藉由本發明而製得之靶之使抽出速度變化時的表面顯微鏡照片之圖。

圖 5 係表示藉由連續鑄造裝置而製得之靶之使抽出速度變化時的與抽出方向平行之剖面之組織照片之圖。

圖 6 係表示將實施例 6 之靶研磨面以硝酸蝕刻而成之表面之顯微鏡照片之圖。

圖 7 係表示將實施例 6 之鑄片之與抽出方向平行之剖面、即進行機械加工（表面研磨）後形成靶之情形時之研磨面進而以硝酸蝕刻而成之表面之顯微鏡照片之圖。

圖 8 係表示將實施例 7 之靶研磨面以硝酸蝕刻而成之表面之顯微鏡照片之圖。

圖 9 係表示將實施例 7 之鑄片之與抽出方向平行之剖

面、即進行機械加工（表面研磨）後形成靶之情形時之研磨面進而以硝酸蝕刻而成之表面之顯微鏡照片之圖。

圖 10 係表示將實施例 8 之靶研磨面以硝酸蝕刻而成之表面之顯微鏡照片之圖。

圖 11 係表示將實施例 8 之鑄片之與抽出方向平行之剖面、即進行機械加工（表面研磨）後形成靶之情形時之研磨面進而以硝酸蝕刻而成之表面之顯微鏡照片之圖。

圖 12 係表示將實施例 9 之靶研磨面以硝酸蝕刻而成之表面之顯微鏡照片之圖。

圖 13 係表示將實施例 9 之鑄片之與抽出方向平行之剖面、即進行機械加工（表面研磨）後形成靶之情形時之研磨面進而以硝酸蝕刻而成之表面之顯微鏡照片之圖。

【主要元件符號說明】

無

## 七、申請專利範圍：

1.一種 Cu-Ga 合金濺鍍靶，係 Ga 為 29~42.6at%、剩餘部分由 Cu 及不可避免之雜質構成且經熔解、鑄造而成，其特徵在於：

靶之組織為  $\gamma$  相之單相組織，濺鍍表面之平均結晶粒徑為 3mm 以下，靶之剖面組織具有自濺鍍表面朝與濺鍍面平行之中心面方向成長之柱狀組織。

2.如申請專利範圍第 1 項之 Cu-Ga 合金濺鍍靶，其中，P、S、Fe、Ni、Ag 各雜質的含量分別為未達 10wtppm。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之 Cu-Ga 合金濺鍍靶，其中，氣體成分 C、O、N、H 之含量合計為 300wtppm 以下。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之 Cu-Ga 合金濺鍍靶，其具有自靶兩方之寬幅面（一方之面成為濺鍍面）朝與濺鍍表面平行之中心面而於垂直方向成長之柱狀組織。

5.如申請專利範圍第 1 或 2 項之 Cu-Ga 合金濺鍍靶，其係藉由抽出連續鑄造而製成之靶。

6.一種 Ga 為 29~42.6at%、剩餘部分由 Cu 及不可避免之雜質構成的 Cu-Ga 合金濺鍍靶之製造方法，其係使靶原料於坩堝內熔解，將該熔液注入至具備水冷探針之鑄模，連續地抽出，製造由 Cu-Ga 合金構成之鑄造體，進而對其進行機械加工而製造 Cu-Ga 合金靶，其特徵在於：

將該鑄造體自熔點至 400°C 之凝固速度控制為 380~1000°C/min，且將該鑄造體之組織形成為  $\gamma$  相之單相組織且自鑄模內壁朝鑄造體之內部方向成長之柱狀組織。

7.如申請專利範圍第 6 項之 Cu-Ga 合金濺鍍靶之製造方法，其中，濺鍍表面之平均結晶粒徑為 3mm 以下，靶之剖面組織具有自濺鍍表面朝與濺鍍面平行之中心面成長之柱狀組織。

8.如申請專利範圍第 6 項之 Cu-Ga 合金濺鍍靶之製造方法，其中，使自鑄模之抽出速度為 30mm/min~150mm/min。

9.如申請專利範圍第 6 或 7 項之 Cu-Ga 合金濺鍍靶之製造方法，其係使用抽出連續鑄造裝置而鑄造。

10.如申請專利範圍第 6 至 8 項中任一項之 Cu-Ga 合金濺鍍靶之製造方法，其中，自鑄模間歇地抽出鑄造體。

11.如申請專利範圍第 6 至 8 項中任一項之 Cu-Ga 合金濺鍍靶之製造方法，其中，使 P、S、Fe、Ni、Ag 各雜質的含量分別為 10wtppm 以下。

12.如申請專利範圍第 6 至 8 項中任一項之 Cu-Ga 合金濺鍍靶之製造方法，其中，使氣體成分 C、O、N、H 之含量合計為 300wtppm 以下。