



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103261473 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201280003518. X

B22F 3/14(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 04. 20

C22C 1/04(2006. 01)

C22C 9/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

2011-096591 2011. 04. 22 JP

(56) 对比文件

CN 101906552 A, 2010. 12. 08, 说明书第 1 页第 7 段— 23 段和说明书第 4 页第 42 — 48 段.

CN 101068947 A, 2007. 11. 07, 说明书第 3 页最后 1 段、第 4 页最后 1 段和表 1 实施例五.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 04. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/061301 2012. 04. 20

JP 特开 2002 — 64062 A, 2002. 02. 28, 全文.

US 2010/0116341 A1, 2010. 05. 13, 全文.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/144655 JA 2012. 10. 26

JP 特开 2010 — 265544 A, 2010. 11. 25, 全文.

(73) 专利权人 三菱综合材料株式会社

地址 日本东京都

专利权人 太阳能先锋株式会社

审查员 钱国庆

(72) 发明人 张守斌 小路雅弘

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 钟守期 苏萌

(51) Int. Cl.

C23C 14/34(2006. 01)

B22F 1/00(2006. 01)

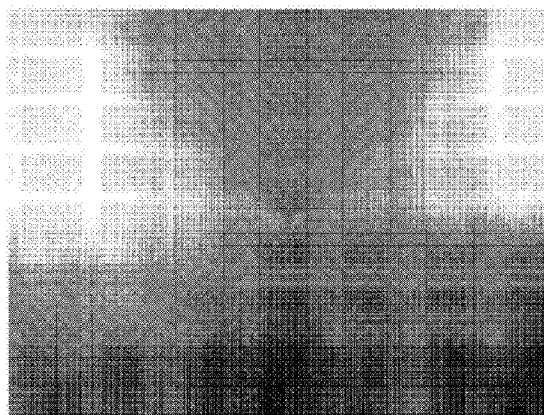
权利要求书1页 说明书16页 附图2页

(54) 发明名称

溅射靶及其制造方法

(57) 摘要

提供一种具有卓越的机械加工性能, 并且能形成一种主要含有 Cu 和 Ga 的化合物膜的溅射靶及其制造方法。本发明的溅射靶具有包括如下物质的成分组成: Ga: 20 ~ 40at%, Sb: 0. 1 ~ 3at%, 剩余部分为 Cu 及不可避免的杂质。该溅射靶的制造方法的特征在于, 包括以下步骤: 通过粉碎至少 Cu、Ga 以及 Sb 各元素的单质或含有其中两种以上元素的合金, 来生产原料粉末的步骤; 和将所述原料粉末在真空、惰性气氛中或还原性气氛中进行热加工的步骤, 所述原料粉末中所含的 Ga 以 CuGa 合金或 GaSb 合金的形式存在。



1. 溅射靶,其特征在于,具有如下成分组成:

Ga:20-40at%, Sb:0.1-3% at%, 剩余部分为 Cu 及不可避免的杂质。

2. 权利要求1的溅射靶,其特征在于,该溅射靶在以 Cu-Ga 合金为主的合金相的结晶晶粒内或晶界中,具有包含至少 Sb 单质和含 Sb 与 Cu 的化合物之一的组织。

3. 权利要求1的溅射靶,其特征在于,该溅射靶基体中的 Ga 以 Cu-Ga 二元合金的形式存在。

4. 溅射靶,其特征在于,具有如下成分组成:

Ga:20-40at%, Sb:0.1-3% at%, Na 化合物,剩余部分为 Cu 及不可避免的杂质,

并且,所述 Na 化合物以 NaF 化合物、 Na_2S 化合物或 Na_2Se 化合物形式存在,相对于溅射靶中的全部金属元素,Na 含量为:0.05%~2at%。

5. 制造权利要求1的溅射靶的方法,其特征在于,该制造方法包括以下步骤:

生产原料粉末的步骤,该原料粉末是至少 Cu、Ga 以及 Sb 各元素的单质或含有其中两种以上元素的合金的粉末;和

将所述原料粉末在真空、惰性气氛或还原性气氛中进行热加工的步骤,

其中,所述原料粉末中所含的 Ga 以 CuGa 合金或 GaSb 合金的形式存在。

6. 制造权利要求4的溅射靶的方法,其特征在于,该制造方法包括以下步骤:

使至少 Cu、Ga 以及 Sb 各元素的单质或含有其中两种以上元素的合金成为金属粉末,并将所述金属粉末与 NaF 粉末、 Na_2S 粉末或 Na_2Se 粉末进行混合来生产原料粉末的步骤;和

将所述原料粉末在真空、惰性气氛或还原性气氛中进行热加工的步骤,

其中,所述原料粉末中所含的 Ga 以 CuGa 合金或 GaSb 合金的形式存在。

溅射靶及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在形成主要含有 Cu 和 Ga 的化合物膜时使用的溅射靶及其制造方法。

背景技术

[0002] 现有技术中, CuGa 靶是通过所谓的硒化法将 Cu-In-Ga-Se 四元系合金膜(所谓的 CIGS 膜)用于光吸收层来生产太阳能电池的必须材料。其中, 硒化法是指一种形成 CuInGaSe 化合物膜的方法, 例如, 先溅射约 500nm 的 CuGa, 并在其上溅射约 500nm 的 In, 然后将所得的叠层膜在 500℃ 的 H_2Se 气体中进行加热, 使得 Se 在 CuGaIn 中扩散形成 CuInGaSe 化合物膜(参考专利文献 1)。

[0003] 另一方面, 为提高包括 Cu-In-Ga-Se 四元系合金膜的光吸收层的发电效率, 需要向该光吸收层中添加 Na。例如, 非专利文献 1 中提出前体膜(Cu-In-Ga-Se 四元系合金膜)中的 Na 含量一般为 0.1% 左右。

[0004] 现有技术文件

[0005] 专利文件

[0006] 专利文件 1: 日本专利第 3249408 号公报

[0007] 非专利文件

[0008] 非专利文件 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)

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 在上述现有技术中, 留有以下问题。即, 高密度且高 Ga 含量的 CuGa 靶非常硬而且延展性差, 因此难以通过切削进行表面加工, 而不得不使用磨削加工。因此, 靶的加工速度慢, 且很难进行复杂形状的加工。另外, 即使是在 CuGa 中掺杂了 Na 的靶中, 也会存在上述同样问题。

[0011] 本发明是鉴于上述问题而完成的, 其目的在于提供一种溅射靶及其制造方法, 所述溅射靶的机械加工性能优异, 并且能够形成主要含有 Cu 和 Ga 的化合物膜。

[0012] 解决问题的手段

[0013] 本发明人等为了制造一种用于主要含有 Cu 和 Ga 的化合物膜的溅射靶而进行了研究。其结果发现, 若添加少量的 Sb, 则能够改善机械加工性能。因此, 本发明是由上述认识得到的, 并为解决上述问题而采用了以下结构。即, 第 1 种发明的溅射靶的特征在于, 具有包括以下物质的成分组成: Ga: 20 ~ 40at%, Sb: 0.1 ~ 3at%, 余量的 Cu 及不可避免的杂质。在上述第 1 种发明中, 由于含有 Sb: 0.1 ~ 3at%, 因此, 即使在高密度时, 也能够具有很高的被切削性。

[0014] 另外, 将 Sb 的添加量设定在上述范围的原因在于, 若小于 0.1at%, 则无法实现提

高机械加工性能的效果;若超过 3at%,则会导致溅射靶脆化,在切削加工时容易产生破裂或缺损。

[0015] 另外,第 2 种发明的特征在于,在第 1 种发明的溅射靶中,在以 Cu-Ga 合金为主的合金相的结晶晶粒内或其晶界中,具有包含 Sb 单质或含 Sb 与 Cu 的化合物的组织。即,在第 2 种发明中,在以 Cu-Ga 合金为主的合金相的结晶晶粒中或其晶界(以下,存在简称为晶界的情况)中,具有包含 Sb 单质或含 Sb 与 Cu 的化合物的组织,因此,通过晶界等中的 Sb 单质或含 Sb 与 Cu 的化合物,能够发挥出快削性,提高被切削性。

[0016] 另外,第 3 种发明的特征在于,在第 1 或第 2 种发明的溅射靶中,该溅射靶基体中的 Ga 还以 Cu-Ga 二元合金的形式存在。本发明人等发现,在添加 Sb 时,溅射靶基体中存在的 Ga 单质将会对溅射靶的被切削性产生影响。即,已发现若 Ga 以单质形式存在于溅射靶中,则含有 Sb 的 Cu-Ga 溅射靶在烧结后进行机械加工时,容易产生碎屑或缺损等。为了解决上述问题,本发明的溅射靶的特征在于:溅射靶基体中的 Ga 以 Cu-Ga 二元合金的形式存在。即,通过使 Ga 成为 Cu-Ga 固溶体或金属间化合物,从而在烧结后进行切削加工时,不会产生碎屑或缺损,并能够实现适合于溅射的加工表面。另外,溅射靶中的 Ga 以 CuGa 合金以及部分地以 GaSb 合金的形式存在。

[0017] 另外,第 4 种发明的特征在于,在第 1 至第 3 种发明的溅射靶中,Na 还以 NaF 化合物、Na₂S 化合物或 Na₂Se 化合物的形式存在,并且,Na 相对于溅射靶中所有金属元素的含量为 0.05 ~ 2at%。即,在第 4 种发明中,Na 以 NaF 化合物、Na₂S 化合物或 Na₂Se 化合物的形式存在,且其相对于溅射靶中所有金属元素的含量为 0.05 ~ 2at%,因此,能够形成包含有效提高发电效率的 Na 的 Cu-Ga 膜。并且,所述含有 Na 的 Cu-Ga 膜中的 F(氟)和硫(S)不会对太阳能电池的光吸收层的特性产生特别地影响。在本文中,将 Na 的含量设定在上述范围的原因在于,若 Na 的添加量超过 2at%,则会降低与作为基底的 Mo 电极的粘附力,导致其后的硒化过程中产生膜剥落。另一方面,若 Na 的添加量少于 0.05at%,则无法得到提高发电效率的效果。另外,Na 的优选量为 0.1at% ~ 0.5at%。

[0018] 第 5 种发明为第 1 至第 4 种发明中任一项的溅射靶的制造方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:生产原料粉末的步骤,该原料粉末是至少 Cu、Ga 以及 Sb 各元素的单质或含有其中两种以上元素的合金的粉末;和将所述原料粉末在真空、惰性气氛或还原性气氛中进行热加工的步骤,其中,所述原料粉末中所含的 Ga 以 CuGa 合金或 GaSb 合金的形式存在。即,在第 5 种发明中,作为原料粉末,Ga 是以 CuGa 合金或 GaSb 合金的形式存在,因此,比仅向原料粉末中添加金属 Ga 时,更能使烧结体组织中的 Ga 完全合金化,并提高包括 Cu、Ga 和 Sb 的烧结体的切削加工性。

[0019] 第 6 种发明为第 4 种发明的溅射靶的制造方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:将至少 Cu、Ga 以及 Sb 各元素的单质或含有其中两种以上元素的合金作为金属粉末,然后将所述金属粉末与 NaF 粉末、Na₂S 粉末或 Na₂Se 粉末混合来生产原料粉末的步骤;和将所述原料粉末在真空、惰性气氛或还原性气氛中进行热加工的步骤,其中,所述原料粉末中所含的 Ga 以 CuGa 合金或 GaSb 合金的形式存在。即,在第 6 种发明中,在原料粉末中 Ga 是以 CuGa 合金或 GaSb 合金的形式存在,因此,比仅添加金属 Ga 为原料粉末时,更能使烧结体组织中的 Ga 完全合金化,并提高包括 Cu、Ga 和 Sb 的烧结体的切削加工性。

[0020] 发明效果

[0021] 根据本发明,得到以下效果。即,根据本发明的溅射靶及其制造方法,由于含有 Sb:0.1 ~ 3at%,因此,即使在高密度时,也能够具有很高的被削性。因此,利用本发明的溅射靶,不仅便于通过切削进行表面加工,而且溅射靶的加工速度快,同时也便于对复杂形状进行加工。另外,利用本发明的溅射靶,通过溅射法能够形成含有 Sb 的 Cu-Ga 膜。

附图说明

[0022] [图 1] 示出本发明的溅射靶及其制造方法的实施例中的加工后的靶表面的照片。

[0023] [图 2] 示出本发明的溅射靶及其制造方法的对比例中的加工后的靶表面的照片。

[0024] [图 3] 示出本发明的实施例中,通过电子探针显微分析仪 (EPMA) 所得的成分图像 (COMP 图像)、Cu 元素映射图像、Ga 元素映射图像以及 Sb 元素映射图像的照片。

具体实施方式

[0025] 以下,对本发明的溅射靶及其制造方法的一个实施方案进行说明。

[0026] 本实施方案的溅射靶具有包括以下物质的成分组成:相对于溅射靶中所有金属元素,含有 Ga:20 ~ 40at%,并含有 Sb:0.1 ~ 3at%,其余部分为 Cu 以及不可避免的杂质。另外,本实施方案的溅射靶在以 Cu-Ga 合金为主的合金相的结晶晶粒内或晶界中,具有包含 Sb 单质或含 Sb 与 Cu 的化合物的组织。另外,对于该 Sb 单质或含 Sb 与 Cu 的化合物,例如在 200 μm x 150 μm 范围内,优选存在 3 个以上粒径(内切圆当量直径)在 0.5 μm 以上的所述相。另外,存在于以 Cu-Ga 合金为主的合金相的结晶晶粒内或晶界中的 Sb 单质或含 Sb 与 Cu 的化合物及其粒径,例如能够通过电子探针显微分析仪 (EPMA) 根据 Cu、Ga 和 Sb 元素的映射图像进行测定。

[0027] 并且,在本实施方案的溅射靶中,靶基体中的 Ga 以 Cu-Ga 二元合金的形式存在。即,溅射靶基体中,没有 Ga 单质的存在,因此,能够提高溅射靶的切削性。判断有无 Ga 单质以及有无 CuGa 合金,例如,可通过溅射靶的 X 射线衍射 (XRD) 测定来进行。即,在研磨所述溅射靶的表面后 (Ra:5 μm 以下),进行 XRD 测定,根据归属于 Ga 单质的 $\theta = 15.24^\circ$ (方位 111) 附近、 22.77° (113) 附近、 23.27° (202) 附近的峰值,能够判断 Ga 单质的存在。对于有无 CuGa 合金,可通过同样的方法进行 XRD 测定,并根据标准衍射曲线表进行判断。溅射靶基体中 Ga 合金的形成方法包括:将作为溅射靶原料的 Ga 以 CuGa 的合金或金属间化合物、GaSb 的合金或金属间化合物的形式添加至原料粉末中,或者将作为原料的 Cu、Ga 和 Sb 一起溶解制成合金的方法等。

[0028] 另外,在本实施方案的溅射靶中,Na 以 NaF 化合物,Na₂S 化合物或 Na₂Se 化合物的形式存在,且其含量相对于溅射靶中的所有金属元素可为 0.05 ~ 2at%。上述各金属元素的组成评价,可通过粉碎溅射靶,并利用 ICP 法(高频电感耦合等离子体法)对其含量进行定量分析而进行。

[0029] 上述本实施方案的溅射靶的制造方法包括以下步骤:生产原料粉末的步骤,该原料粉末是至少 Cu、Ga 以及 Sb 的各元素的单质或含有其中两种以上元素的合金的粉末;和将所述原料粉末在真空中、惰性气氛中或还原性气氛中通过热压法 (HP) 或热等静压法 (HIP) 进行烧结等热加工的步骤,或者,所得原料粉末在加压成型后,在真空或气压为 0.01kgf/cm² ~ 10kgf/cm² 的惰性气氛或还原性气氛中在非加压状态下通过烧结等方

式进行热加工的步骤。另外,上述原料粉末中所含的 Ga 优选以 CuGa 合金或 GaSb 合金的形式存在。

[0030] 并且,利用上述热压法的烧结优选以热压温度(热压时的保持温度)在 500 ~ 650℃范围内进行。将热压温度设定为上述范围的原因在于,若小于 500℃,则会降低烧结体的密度,导致切削加工时容易产生碎屑;若超过 650℃,则会导致 Sb 在热压时溶出,导致烧结体中的组成改变。金属 Sb 的熔点为 630℃左右,但根据本申请发明者的研究成果,以本申请中的 Sb 添加量,在热压过程中,当热压温度在 650℃以下时,不会发生 Sb 溶出。另外,在利用上述 HIP 法的烧结中,优选以 HIP 温度(HIP 时的保持温度)为 400 ~ 620℃的范围内进行。HIP 温度设定为上述范围的原因在于,若小于 400℃,则会降低烧结体的密度,导致切削加工时容易产生碎屑;若超过 620℃,则 Sb 在 HIP 时将溶出,导致烧结体的组成改变。在对原料粉末加压成型后,利用在真空、惰性气氛中或还原性气氛中对成型体进行烧结的烧结过程中,优选以烧结温度(烧结时的保持温度)为 550 ~ 650℃的范围内进行。此外,将烧结温度设定为上述范围的原因在于,若小于 550℃,则会降低烧结体的密度,导致切削加工时容易产生碎屑;若超过 650℃,则 Sb 在烧结时会溶出,导致烧结体的组成改变。虽然金属 Sb 的熔点为 630℃左右,但根据本申请发明者的研究成果,以本申请中的 Sb 添加量,在利用上述方法进行烧结时,烧结温度在 650℃以下时 Sb 不会发生溶出。

[0031] 用于进行上述热加工的原料粉末,例如,可通过以下(a)~(d)中的任一种方法进行制备。

[0032] (a)通过雾化装置,将指定量的 CuGaSb 全部制成 CuGaSb 雾化粉作为原料粉末。当添加 Na 时,将指定量的 NaF、Na₂S 或 Na₂Se 粉末与上述原料粉末进行混合。

[0033] (b)通过雾化装置,将指定量的 CuGa 全部制成 CuGa 雾化粉,然后将 Sb 粉末与上述 CuGa 雾化粉进行混合,成为具有指定组成的原料粉末。当添加 Na 时,将指定量的 NaF、Na₂S 或 Na₂Se 粉末与上述原料粉末进行混合。

[0034] (c)通过雾化装置,制备 CuGaSb 雾化粉,然后将 CuGa 粉、Cu 粉或 Sb 粉添加到上述 CuGaSb 雾化粉中,成为具有指定组成的混合粉末。并且,当添加 Na 时,将指定量的 NaF、Na₂S 或 Na₂Se 粉末与上述原料粉末进行混合。

[0035] (d)将指定量的 CuGaSb 全部进行溶解,将铸造所得铸锭进行粉碎,将该粉末作为原料粉末使用。当添加 Na 时,将指定量的 NaF、Na₂S 或 Na₂Se 粉末与上述原料粉末进行混合。

[0036] 接着,将通过上述(a)~(b)中任一种方法制得的原料粉末进行热压或 HIP(热等静压),或在将原料粉末加压成型后,对成型体进行烧结等方法进行热加工。其中,在进行所述热加工时,为防止 Cu-Ga 合金或 Cu 氧化,所述热加工在真空、惰性气氛或还原性气氛中进行。由于热压或 HIP 的压力会对溅射靶烧结体的密度产生较大的影响,因此,热压时的优选压力为 100 ~ 500kgf/cm²。HIP 时的优选压力为 500 ~ 1500kgf/cm²。另外,加压可在烧结升温开始前进行,也可以在达到恒定温度之后进行。

[0037] 其次,通过上述热加工法烧结的含有 Sb 的 Cu-Ga 烧结体(或含有 Sb 和 Na 的 Cu-Ga 烧结体)机械加工性能良好,因此,可利用切削加工法加工成溅射靶的指定形状。并且,可以利用 In,将所述加工后的溅射靶粘合于包括 Cu 或 Cu 合金的背板,以供溅射。另外,为防止经加工的溅射靶的氧化、吸湿,优选对整个溅射靶以真空包装或惰性气体置换包装的方

式进行保管。

[0038] 利用上述制得的本实施方案的溅射靶进行的溅射可通过直流 (DC) 磁控溅射法在 Ar 气中进行。此时的直流溅射可以使用附加脉冲电压的脉冲叠加电源,也可以使用无脉冲的 DC 电源。

[0039] 如上所述的本实施方案的溅射靶中,由于含有 Sb:0.1 ~ 3at%,因此,即使在高密度时,也具有很高的切削性。尤其是,在以 Cu-Ga 合金为主的合金相的结晶粒子中或其晶界中,具有包含 Sb 单质或含 Sb 与 Cu 的化合物的组织,因此,通过晶界等中的 Sb 单质或含 Sb 与 Cu 的化合物,可降低结晶晶粒之间的强度,从而提高切削性。靶基体中的 Ga 以 Cu-Ga 二元合金的形式存在。即, Ga 以 Cu-Ga 的固溶体或金属间化合物的形式存在,因此,烧结后进行切削加工时,不会产生碎屑或缺损,从而能够实现适合于溅射的加工表面。另外,溅射靶中的 Ga 也可以 CuGa 合金及部分地以 GaSb 合金的形式存在。

[0040] 并且,当 Na 以 NaF 化合物, Na₂S 化合物或 Na₂Se 化合物形式存在,且其含量相对于溅射靶中所有金属元素为 0.05 ~ 2at% 时,能够通过溅射法形成含有有效提高发电效率的 Na 的 Cu-Ga 膜。并且,这种含 Na 的 Cu-Ga 膜中的 F (氟) 和硫 (S),不会对太阳能电池的光吸收层的特性产生特别地影响。另外,在本实施方案的溅射靶的制造方法中,原料粉末中所含的 Ga 以 CuGa 合金或 GaSb 合金的形式存在,因此,比向原料粉末中添加 Ga 单质时,能够进一步提高溅射靶的切削加工性。

[0041] 实施例

[0042] 接着,说明通过基于上述实施方案实际制作的实施例来评价本发明的溅射靶及其制造方法的结果。

[0043] (原料粉末的制备) 首先,作为实施例 1 至 6 的原料粉末,以如表 1 所示的组成,将全部的 Cu、Sb 和 Ga 金属装入雾化装置,升温至 1150℃,确认金属已全部变为熔融金属后,进行雾化制得 CuGaSb 雾化粉末。作为实施例 7 的原料粉末,以如表 1 所示的组成,将全部的 Sb 和 Ga 和一半量的 Cu 装入雾化装置,升温至 1150℃,确认金属已全部变为熔融金属后,进行雾化制得 CuGaSb 雾化粉末。接着,向上述得到的 CuGaSb 雾化粉末中,投入平均粒径在 2 μm 以下的 Cu 粉末,通过干式球磨机 (直径:5mm 的 ZrO₂ 球,球与金属粉的重量比=3:1) 混合 4 小时,制得具有指定组成的 Cu、Ga 和 Sb 混合粉。在实施例和对比例中,干式球磨机均利用相同的条件。

[0044] 作为实施例 8 的原料粉末,以如表 1 所示的组成,将全部的 Cu、Sb 和 Ga 装入真空熔炉中,升温至 1150℃后,确认金属已全部变为熔融金属后,通过水冷铸模进行移出,制得包括 CuGaSb 的铸锭。接着,将上述所得的 CuGaSb 铸锭粉碎到平均粒径为 5 μm 以下,制得具有指定组成的 Cu、Ga 和 Sb 混合粉。作为实施例 9 的原料粉末,首先,以成为 Cu₅₇Ga₄₀Sb₃ (at%) 的方式,将 Cu、Ga 和 Sb 装入雾化装置,升温至 1150℃,确认金属已全部变为熔融金属后,通过进行雾化制得 Cu₅₇Ga₄₀Sb₃ (at%) 的雾化粉末。接着,以成为 Cu₆₇Ga₃₀Sb₃ (at%) 的方式,将 Cu、Ga 和 Sb 装入雾化装置,升温至 1150℃,确认金属已全部变为熔融金属后,通过进行雾化制得 Cu₆₇Ga₃₀Sb₃ (at%) 的雾化粉末。再以如表 1 所示的组成,将所得的两种组成的 CuGaSb 雾化粉经干式球磨机混合 4 小时,制得具有表 1 中指定组成的 Cu、Ga 和 Sb 混合粉。

[0045] 作为实施例 10、11 和 12 的原料粉末,以成为 Cu₇₄Ga_{25.5}Sb_{0.5} (at%) 的方式,首先将全部的 Cu 和 Ga 金属装入雾化装置,升温至 1150℃,确认金属已全部变为熔融金属后,通过进

行雾化制备 CuGa 雾化粉末,接着,向所得的 CuGa 雾化粉中,投入平均粒径在 $2\mu\text{m}$ 以下的粉碎了的 Sb 粉末,再用干式球磨机混合 8 小时,制得表 1 的 Cu、Ga 和 Sb 混合粉。作为实施例 13 的原料粉末,以成为 $\text{Cu}_{68.5}\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{F}_{0.5}(\text{at}\%)$ 的方式,将全部的 Cu 和 Ga 金属装入雾化装置,升温至 1150°C ,确认金属已全部变为熔融金属后,通过进行雾化制得 CuGa 雾化粉末,接着,向所得的 CuGa 雾化粉中,投入平均粒径在 $2\mu\text{m}$ 以下的粉碎了的 Sb 粉末,以及平均粒径在 $1\mu\text{m}$ 以下的 NaF 粉末,再用干式球磨机混合 8 小时,制得表 1 的混合粉末。

[0046] 作为实施例 14 的原料粉末,以成为 $\text{Cu}_{78.5}\text{Ga}_{20}\text{Sb}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{F}_{0.5}(\text{at}\%)$ 的方式,将全部的 Cu 和 Ga 金属装入雾化装置,升温至 1150°C ,确认金属已全部变为熔融金属后,通过进行雾化制得 CuGa 雾化粉末,接着,向所得的 CuGa 雾化粉中,投入平均粒径在 $2\mu\text{m}$ 以下的粉碎了的 Sb 粉末,以及平均粒径在 $1\mu\text{m}$ 以下的 NaF 粉末,再用干式球磨机混合 8 小时,制得表 1 的混合粉末。作为实施例 15 的原料粉末,以成为 $\text{Cu}_{63.5}\text{Ga}_{35}\text{Sb}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{F}_{0.5}(\text{at}\%)$ 的方式,将全部的 Cu、Ga 和 Sb 金属装入雾化装置,升温至 1150°C ,确认金属已全部变为熔融金属后,通过进行雾化制得 CuGaSb 雾化粉末,接着,向所得的 CuGaSb 雾化粉中,投入平均粒径在 $1\mu\text{m}$ 以下的 NaF 粉末,再用干式球磨机混合 8 小时,制得表 1 的混合粉末。

[0047] 作为实施例 16 的原料粉末,以成为 $\text{Cu}_{63.5}\text{Ga}_{35}\text{Sb}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{F}_{0.5}(\text{at}\%)$ 的方式,将一半量的 Cu、以及全部的 Ga 和 Sb 金属装入雾化装置,升温至 1150°C ,确认金属已全部变为熔融金属后,通过进行雾化制得 CuGaSb 雾化粉末,接着,向所得的 CuGaSb 雾化粉中,投入平均粒径在 $2\mu\text{m}$ 以下的 Cu 粉,以及平均粒径在 $1\mu\text{m}$ 以下的 NaF 粉末,再用干式球磨机混合 8 小时,制得表 1 的混合粉末。作为实施例 17 的原料粉末,以成为 $\text{Cu}_{63.75}\text{Ga}_{35}\text{Sb}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{S}_{0.25}(\text{at}\%)$ 的方式,将全部的 Cu、Ga 和 Sb 金属装入雾化装置,升温至 1150°C ,确认金属已全部变为熔融金属后,通过进行雾化制得 CuGaSb 雾化粉末,接着,向所得的 CuGaSb 雾化粉中,投入平均粒径在 $1\mu\text{m}$ 以下的 Na_2S 粉末,再用干式球磨机混合 4 小时,制得表 1 的混合粉末。作为实施例 18 的原料粉末,以成为 $\text{Cu}_{63.75}\text{Ga}_{35}\text{Sb}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Se}_{0.25}(\text{at}\%)$ 的方式,将全部的 Cu、Ga 和 Sb 金属装入雾化装置,升温至 1150°C ,确认金属已全部变为熔融金属后,通过进行雾化制得 CuGaSb 雾化粉末,接着,向所得的 CuGaSb 雾化粉中,投入平均粒径在 $1\mu\text{m}$ 以下的 Na_2Se 粉末,再用干式球磨机混合 4 小时,制得表 1 的混合粉末。

[0048] (对比例)作为本发明对比例 1 的原料粉末,以成为 $\text{Cu}_{75}\text{Ga}_{25}(\text{at}\%)$ 的方式,将全部的 Cu 和 Ga 金属装入雾化装置,升温至 1150°C ,确认金属已全部变为熔融金属后,通过进行雾化制得表 2 的 CuGa 雾化粉末。作为本发明对比例 2 的原料粉末,首先以成为 $\text{Cu}_{55}\text{Ga}_{45}(\text{at}\%)$ 的方式,将 Cu 和 Ga 金属装入雾化装置,升温至 1150°C ,确认金属已全部变为熔融金属后,通过进行雾化制得 $\text{Cu}_{55}\text{Ga}_{45}(\text{at}\%)$ 雾化粉末。接着,以相同的方法,制得 $\text{Cu}_{85}\text{Ga}_{15}(\text{at}\%)$ 雾化粉末。并以使上述 $\text{Cu}_{55}\text{Ga}_{45}(\text{at}\%)$ 雾化粉末和 $\text{Cu}_{85}\text{Ga}_{15}(\text{at}\%)$ 雾化粉末的混合粉末成为 $\text{Cu}_{75}\text{Ga}_{25}(\text{at}\%)$ 的方式称重,将上述两种雾化粉经干式球磨机混合 4 小时,制得表 2 的混合粉末。

[0049] 作为本发明对比例 3 的原料粉末,首先以成为 $\text{Cu}_{55}\text{Ga}_{45}(\text{at}\%)$ 的方式,将 Cu 和 Ga 金属装入雾化装置,升温至 1150°C ,确认金属已全部变为熔融金属后,通过进行雾化制得 $\text{Cu}_{55}\text{Ga}_{45}(\text{at}\%)$ 雾化粉末。接着,将上述 $\text{Cu}_{55}\text{Ga}_{45}(\text{at}\%)$ 雾化粉末和纯 Cu 粉(平均粒径为 $2\mu\text{m}$) 的混合粉以成为 $\text{Cu}_{75}\text{Ga}_{25}(\text{at}\%)$ 的方式称重,然后将上述两种粉末经干式球磨机混合 4 小时,制得表 2 的混合粉末。对比例 4 以成为表 2 的 $\text{Cu}_{75}\text{Ga}_{25}(\text{at}\%)$ 的方式,将全部的 Cu 和 Ga 金属装入真空熔融装置中,升温至 1150°C ,确认金属已全部变为熔融金属后,以石墨铸模移出,

制得铸锭。并将所得铸锭在氮气中加热至 800℃,保持 1 小时后,以压缩率为 5%/道次,共轧制 4 道次。作为对比例 5 的原料粉末,以成为 $\text{Cu}_{69.98}\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{0.02}$ (at%) 的方式,将全部的 Cu、Sb 和 Ga 金属装入雾化装置,升温至 1150℃,确认金属已全部变为熔融金属后,通过进行雾化制得表 2 的 CuGaSb 雾化粉末。

[0050] 作为对比例 6 的原料粉末,以成为 $\text{Cu}_{69.98}\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{0.02}$ (at%) 的方式,首先将全部的 Cu 和 Ga 金属装入雾化装置,升温至 1150℃,确认金属已全部变为熔融金属后,通过进行雾化制得 CuGa 雾化粉末。接着,向所得的 CuGa 雾化粉末中,投入平均粒径在 2 μm 以下的粉碎了的 Sb 粉末,再经干式球磨机混合 8 小时,制得表 2 的混合粉末。对比例 7 以成为表 2 的 $\text{Cu}_{69.98}\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{0.02}$ (at%) 的方式,将全部的 Cu、Ga 和 Sb 金属装入真空熔融装置,升温至 1150℃,确认金属已全部变为熔融金属后,以石墨铸模移出,制得铸锭。并将所得铸锭在氮气中加热至 600℃,保持 1 小时后,以压缩率为 5%/道次,共轧制 4 道次。作为对比例 8 的原料粉末,以成为 $\text{Cu}_{60}\text{Ga}_{35}\text{Sb}_5$ (at%) 的方式,将全部的 Cu、Sb 和 Ga 金属装入雾化装置,升温至 1150℃,确认金属已全部变为熔融金属后,通过进行雾化制得表 2 的 CuGaSb 雾化粉末。

[0051] 作为对比例 9 的原料粉末,以成为 $\text{Cu}_{73}\text{Ga}_{20}\text{Sb}_5\text{Na}_{1.0}\text{F}_{1.0}$ (at%) 的方式,将全部的 Cu、Ga 和 Sb 金属装入雾化装置,升温至 1150℃,确认金属已全部变为熔融金属后,通过进行雾化制得 CuGaSb 雾化粉末,接着,向所得的 CuGaSb 雾化粉中,投入平均粒径在 1 μm 以下的 NaF 粉末,再经干式球磨机混合 8 小时,制得表 2 的混合粉末。作为对比例 10 的原料粉末,以成为 $\text{Cu}_{61.5}\text{Ga}_{35}\text{Sb}_{3.5}$ (at%) 的方式,首先,将全部的 Cu 和 Sb 金属装入雾化装置,升温至 1150℃,确认金属已全部变为熔融金属后,通过进行雾化制得 CuSb 雾化粉末。同时,以 20℃ 以下的低温,对 Ga 铸锭进行粉碎,并用筛目为 0.5mm 的筛子进行筛分,制得 0.5mm 以下的 Ga 粉末,接着,向所得的 CuSb 雾化粉中投入所述 Ga 粉末,再以 15℃ 以下的温度,经干式球磨机混合 1 小时,制得表 2 的混合粉末。

[0052] 作为对比例 11 的原料粉末,首先以成为 $\text{Cu}_{66}\text{Ga}_{32}\text{Sb}_{2.0}$ (at%) 的方式,将全部的 Cu、Ga 和 Sb 金属装入雾化装置中,升温至 1150℃,确认金属已全部变为熔融金属后,通过进行雾化制得 CuGaSb 雾化粉末。同时,以 20℃ 以下的低温,对 Ga 铸锭进行粉碎,并用筛目为 0.5mm 的筛子进行筛分,制得 0.5mm 以下的 Ga 粉末,接着,向所得的 CuGaSb 雾化粉中投入平均粒径为 2 μm 以下的粉碎了的 Sb 粉末以及上述的 Ga 粉末,再以 15℃ 以下的温度,经干式球磨机混合 1 小时,制得表 2 的混合粉末。作为对比例 12 的原料粉末,以成为 $\text{Cu}_{63.5}\text{Ga}_{35}\text{Na}_{1.0}\text{S}_{0.5}$ (at%) 的方式,将全部的 Cu 和 Ga 金属装入雾化装置,升温至 1150℃,确认金属已全部变为熔融金属后,通过进行雾化制得 CuGa 雾化粉末。接着,向所得的 CuGa 雾化粉中,投入平均粒径在 1 μm 以下的 Na_2S 粉末,再经干式球磨机混合 4 小时,制得表 2 的混合粉末。作为对比例 13 的原料粉末,以成为 $\text{Cu}_{63.5}\text{Ga}_{35}\text{Na}_{1.0}\text{Se}_{0.5}$ (at%) 的方式,将全部的 Cu 和 Ga 金属装入雾化装置,升温至 1150℃,确认金属已全部变为熔融金属后,通过进行雾化制得 CuGa 雾化粉末。接着,向所得的 CuGa 雾化粉中,投入平均粒径在 1 μm 以下的 Na_2Se 粉末,再经干式球磨机混合 4 小时,制得表 2 的混合粉末。

[0053] (溅射靶的制备和评价) 利用如上所述制得的实施例及对比例原料粉末,通过表 3 及表 4 所示的真空热压法、HIP 法或加压成型后的气氛烧结法(烧结时的气氛使用 2 大气压的 20% 氢和 80% 氮的混合气体)、或铸造法等方法,制备直径为 200mm,厚度为 6mm 的溅射靶。算出所得的靶的尺寸密度。计算得出的结果作为理论密度比记载于表 3 和表 4。然后,进

行靶的组织观察以及 X 射线衍射测定,并通过 ICP 法(高频电感耦合等离子体法)对溅射靶中的金属成分 Ga、Sb 和 Na 进行定量分析。再分别测定加工后有无碎屑及表面粗糙度(Ra:算术平均粗糙度,Rz:十点平均粗糙度)来对溅射靶的加工性及切削效果进行评价。其结果如表 5 及表 6 所示。

[0054] 此外,利用烧结完成后的靶的 XRD 图来确定靶基体中 Ga 单质的存在。即,在所述烧结体的表面研磨后(Ra:5 μm 以下),进行 X 射线衍射(XRD),然后根据归属于 Ga 单质的 $\theta=15.24^\circ$ (方位 111)附近、 22.77° (113)附近、 23.27° (202)附近的峰值,确定 Ga 单质的存在。溅射靶的组织观察是指,用树脂填补烧结后的溅射靶中的碎片,用湿式研磨使得表面变平坦后,通过 EPMA(电子探针显微分析仪:JEOL 生产的 JXA-8500F)对 Cu、Ga 和 Sb 各元素的面分布(映射图)进行测定。观察条件为:加速电压 15kV,辐射电流 50nA,扫描类型:单向,像素(X,Y) 240,180,光斑大小:(X,Y) 0.2 μm ,0.2 μm ,测量时间为 10mS。再以 2000 倍的观察倍率,在 200x150 μm 的范围内分多次测定元素分布(映射图)。由所得映射图像,确认在以 Cu-Ga 合金为主的合金相的结晶晶粒内或晶界中有无至少 Sb 单质以及含 Sb 与 Cu 的化合物之一存在的组织(以下称为夹杂 Sb 相)的存在。另外,在 Sb 的组成分布图中,测定夹杂 Sb 相中内接圆当量直径在 0.5 μm 以上处的个数。以上结果记载于表 5 和表 6。

[0055] 另外,加工性及切削效果的评价方法为:首先,利用森精机械制造所生产的车床:MS850G,对实施例或对比例中烧结的 CuGa 烧结体或 CuGaSb 烧结体进行干式加工。烧结体大小为:直径 $\phi 80\text{mm}$,厚度 6mm。且加工时的转速为 140rpm,切削工具的切削深度为:0.3mm,进给速度为:0.097mm/rev。所使用的加工用的切削工具(由三菱材料生产)的型号为:STFER1616H16,嵌入件(insert)形状型号为 TEGX160302L,材料种类为 HTi10。然后,对各烧结体表面切削 0.5mm 厚度后的烧结体表面进行评价。即,在距经此加工后的烧结体的中心部 20mm 处,进行表面粗糙度的测定,并确认有无表面加工碎屑。另外,表面粗糙度的测定装置使用的是日本三丰株式会社生产的 surf test SV-3000,评价长度为:4mm。另外,有无碎屑的鉴定方法为:通过低倍率光学显微镜在 2cm² 范围内拍摄图片,然后判断有无内接圆当量直径在 0.3mm 以上的碎屑。

[0056] 表 1

[0057]

	各金属相对于全部金属的含量 (at%)					
	Ga	Sb 含量	Na (以 NaF 添加)	Na (以 Na ₂ S 添 加)	Na (以 Na ₂ Se 添 加)	Cu
实施例 1	20.0	0.30	-	-	-	余量
实施例 2	20.0	0.30	-	-	-	余量
实施例 3	20.0	0.30	-	-	-	余量
实施例 4	30.0	3.00	-	-	-	余量
实施例 5	30.0	0.10	-	-	-	余量
实施例 6	30.0	1.00	-	-	-	余量
实施例 7	35.0	1.00	-	-	-	余量
实施例 8	35.0	2.00	-	-	-	余量
实施例 9	35.0	3.00	-	-	-	余量

[0058]

实施例 10	25.5	0.50	-	-	-	余量
实施例 11	25.5	0.50	-	-	-	余量
实施例 12	25.5	0.50	-	-	-	余量
实施例 13	30.2	0.50	0.50	-	-	余量
实施例 14	20.1	0.50	0.50	-	-	余量
实施例 15	35.2	0.50	0.50	-	-	余量
实施例 16	35.2	0.50	0.50	-	-	余量
实施例 17	35.1	0.50	-	0.50	-	余量
实施例 18	35.1	0.50	-	-	0.50	余量

[0059] 表 2

[0060]

	各金属相对于全部金属的含量 (at%)					
	Ga	Sb 含 量	Na (以 NaF 添 加)	Na (以 Na ₂ S 添 加)	Na (以 Na ₂ Se 添 加)	Cu
对比例 1	25.0	0.00	-	-	-	余量
对比例 2	25.0	0.00	-	-	-	余量
对比例 3	25.0	0.00	-	-	-	余量
对比例 4	25.0	0.00	-	-	-	余量
对比例 5	30.0	0.02	-	-	-	余量
对比例 6	30.0	0.02	-	-	-	余量
对比例 7	30.0	0.02	-	-	-	余量
对比例 8	35.0	5.00	-	-	-	余量
对比例 9	20.2	5.05	1.01	-	-	余量
对比例 10	35.0	3.50	-	-	-	余量
对比例 11	35.0	3.50	-	-	-	余量
对比例 12	35.2	0.00	-	1.01	-	余量
对比例 13	35.2	0.00	-	-	1.01	余量

[0061] 表 3

[0062]

	烧结方法	压力(Kgf/cm ²)	烧结温度	烧结时间	靶密度
		HP、HIP 法是烧结时的压力 加压成型、烧结法是加压的压	(℃)	(H)	(%)

[0063]

		力			
实施例 1	HP	300	650	2	97
实施例 2	HIP	800	600	1	99
实施例 3	加压成型+ 烧结	1200	650	2	97
实施例 4	HP	300	630	2	95
实施例 5	HIP	800	590	1	98
实施例 6	HP	350	630	2	97
实施例 7	HP	300	560	2	95
实施例 8	HIP	700	500	1	99
实施例 9	加压成型、 烧结	1500	620	3	96
实施例 10	HP	250	650	2	98
实施例 11	HIP	1000	600	1	99
实施例 12	加压成型、 烧结	1300	625	3	96
实施例 13	加压成型、 烧结	1000	650	4	97
实施例 14	HIP	1200	600	2	98
实施例 15	HP	350	550	2	96
实施例 16	HP	250	560	3	97
实施例 17	HP	300	560	3	98
实施例 18	HP	300	550	3	98

[0064] 表 4

[0065]

	烧结方法	压力(Kgf/cm ²) HP、HIP 法是烧结时的压力 加压成型、烧结法是加压的压 力	烧结温度 (℃)	烧结时间 (H)	靶密度 (%)
对比例 1	HP	400	700	2	97
对比例 2	HIP	1000	650	1	98

[0066]

对比例 3	加压成型、 烧结	800	880	5	97
对比例 4	铸造轧制 法	-	-	-	100
对比例 5	HP	300	630	2	95
对比例 6	HIP	800	590	1	98
对比例 7	铸造轧制 法	-	-	-	轧制中铸 锭破裂
对比例 8	HP	300	560	2	97
对比例 9	HP	200	650	1	94
对比例 10	HIP	700	560	1	(*)
对比例 11	HP	350	580	1	98
对比例 12	HP	350	610	2	95
对比例 13	HP	350	610	2	94

[0067] (*) 因烧结体中的 Ga 溶出, Ga 分布明显不均, 评价中止

[0068] 表 5

[0069]

	由 XRD 检出的相		由 ICP 分析的金属含量 (at%)			有无 200x150 μm 范围 内的夹杂 Sb 相	200x150 μm 范围内粒径为 0.5 μm 以上的夹杂 Sb 相的个数	加工后 有无碎屑	表面粗糙度 Ra (μm)	表面粗糙度 Rz (μm)
	Ga 相	CuGa 相	Ga	Sb	Na					
实施例 1	无	有	19.0	0.2	-	有	50	无	0.4	4.1
实施例 2	无	有	19.0	0.3	-	有	60	无	0.3	3.2
实施例 3	无	有	20.0	0.3	-	有	30	无	0.5	5
实施例 4	无	有	31.0	2.9	-	有	200	无	0.3	3.5
实施例 5	无	有	29.0	0.1	-	有	6	无	0.85	8.1
实施例 6	无	有	30.0	1.1	-	有	164	无	0.61	5.1
实施例 7	无	有	34.0	0.9	-	有	100	无	0.65	5.4
实施例 8	无	有	34.0	2.1	-	有	121	无	0.61	5.2
实施例 9	无	有	35.0	2.9	-	有	65	无	0.77	6.2

[0070]

实施例 10	无	有	25.5	0.4	-	有	90	无	0.5	5.7
实施例 11	无	有	25.3	0.5	-	有	90	无	0.71	7.5
实施例 12	无	有	25.4	0.4	-	有	80	无	0.64	6.3
实施例 13	无	有	29.5	0.5	0.4	有	100	无	0.73	7.8
实施例 14	无	有	20.6	0.4	0.6	有	96	无	0.77	8.1
实施例 15	无	有	34.5	0.4	0.4	有	94	无	0.76	7.9
实施例 16	无	有	34.8	0.5	0.5	有	97	无	0.68	7.2
实施例 17	无	有	35.2	0.5	0.4	有	85	无	0.7	7.1
实施例 18	无	有	35.0	0.4	0.5	有	82	无	0.69	7.1

[0071] 表 6

[0072]

	由 XRD 检出的相		由 ICP 分析的金属含量(at%)			有无 200x150 μ m 范围内的夹杂 Sb 相	200x150 μ m 范围内粒径 0.5 μ m 以上的夹杂 Sb 相的个数	加工后有无碎屑	表面粗糙度 Ra (μ m)	表面粗糙度 Rz (μ m)
	Ga 相	CuGa 相	Ga	Sb	Na					
对比例 1	无	有	24.8	0	-	无	无	有	1.5	10.1
对比例 2	无	有	25.1	0	-	无	无	有	1.9	12.3
对比例 3	无	有	25.0	0	-	无	无	有	1.2	11
对比例 4	无	有	24.9	0	-	无	无	有	2.4	30.2
对比例 5	无	有	29.7	0.01	-	有	1	有	2.1	13.1
对比例 6	无	有	30.1	0.02	-	有	1	有	1.8	14.1
对比例 7	无	有	29.8	0.01	-	有	1	因加工时破裂, 评价中断		

[0073]

对比例 8	无	有	34.8	4.9	-	有	732	表面加工时发生缺损，评价中断		
对比例 9	无	有	20.1	5.1	0.9	有	841	表面加工时发生缺损，评价中断		
对比例 10	有	有	35.0	3.6	-	有	因组织不均未作评价			
对比例 11	有	有	35.2	3.5	-	有	260	表面加工时发生缺损，评价中断		
对比例 12	无	有	35.1	0	1.1	无	无	有	3.1	11.5
对比例 13	无	有	35.1	0	0.8	无	无	有	2.9	11.8

[0074] 由以上评价结果可知, 在没有添加 Sb 或比本发明的含量低的对比例 1-7、对比例 12 和 13 中, 通常在加工后会产生碎屑, 且表面粗糙度较大: Ra 在 1.2 以上, Rz 在 10.1 以上。与之相对, 在添加了有效量的 Sb 的本发明实施例 1-5 中, 在加工后均未产生碎屑, 且表面粗糙度较小: Ra 在 0.85 以下, Rz 在 8.1 以下, 能够获得卓越的被切削性。并且, 例如, 作为 $\text{Cu}_{69}\text{Ga}_{30}\text{Sb}_1$ (at%) 的本发明实施例和作为 $\text{Cu}_{69.9}\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{0.01}$ (at%) 的本发明对比例在进行加工后的靶表面的照片如图 1 和图 2 所示。

[0075] 另外, 由组织观察结果可知: 在本发明实施例 1-18 中, 夹杂 Sb 相的个数均在 6 个以上, 可判断为分散于组织中的。例如, 在作为 $\text{Cu}_{64}\text{Ga}_{35}\text{Sb}_1$ (at%) 的本发明实施例中, 通过

EPMA 分析得到的元素分布映射图如图 3 所示。这些 EPMA 图像中,原始图像均为彩色图像,通过灰度转换成黑白图像而记录,亮度越高,其含量趋于越高。并且,本发明的实施例的所有溅射靶均能得到 95% 以上的高密度。

[0076] 另外,本发明的技术范围不限于上述实施方案及上述实施例,在不脱离本发明主旨的范围内能够施加各种变更。

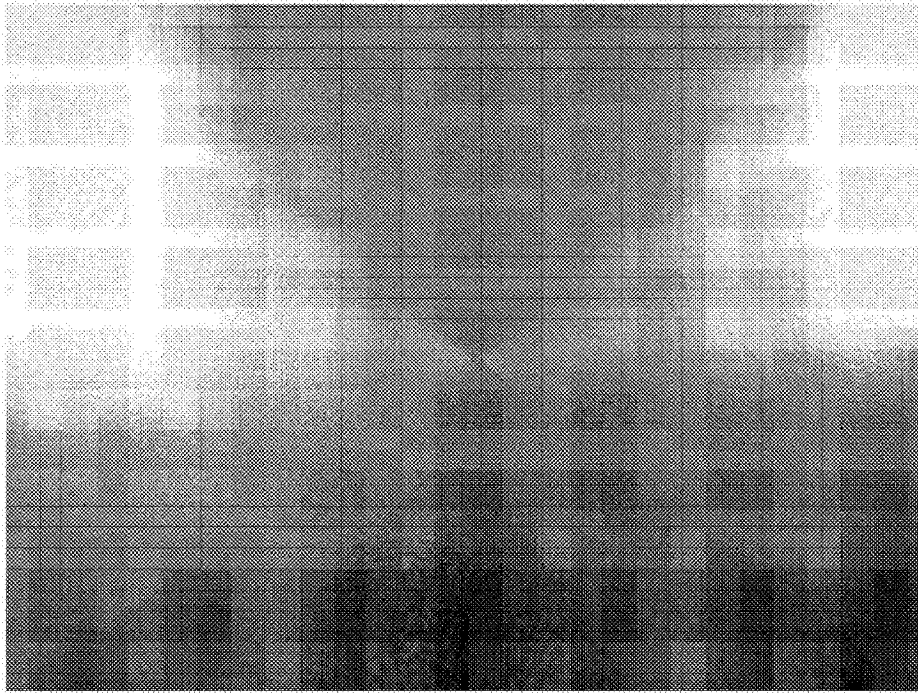


图 1

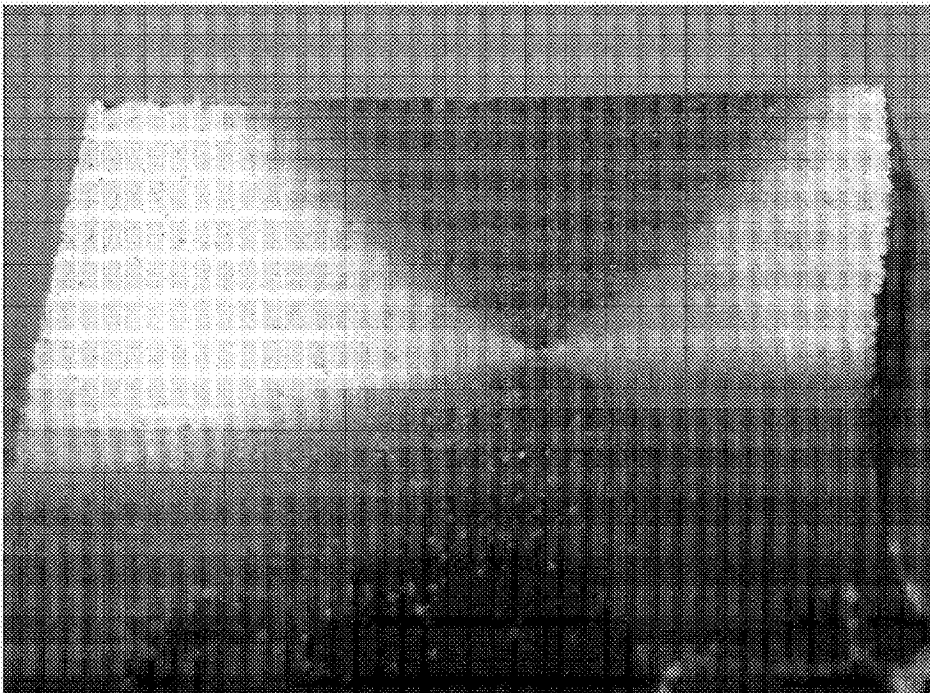


图 2

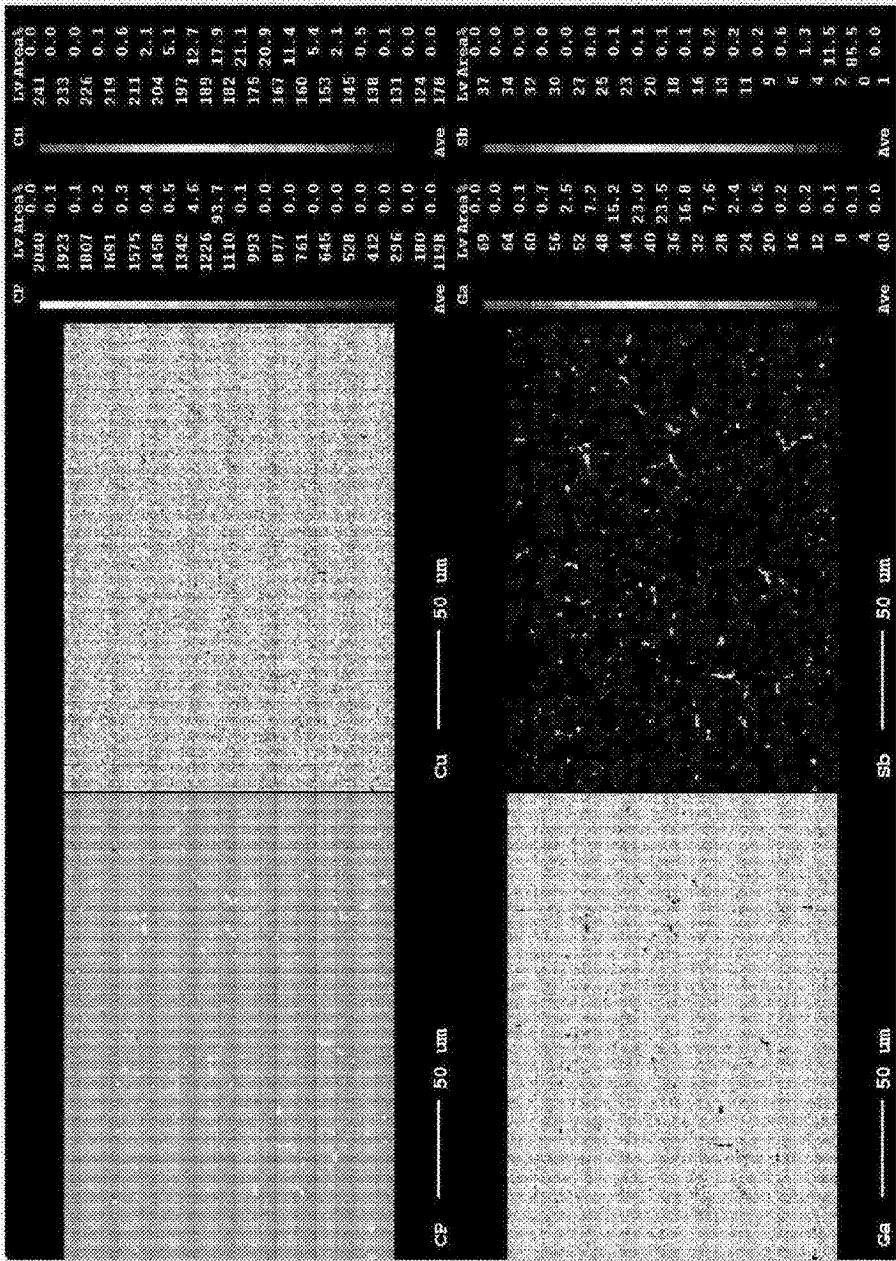


图 3