

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5519800号
(P5519800)

(45) 発行日 平成26年6月11日(2014.6.11)

(24) 登録日 平成26年4月11日(2014.4.11)

(51) Int.Cl.	F I
C 2 3 C 14/34 (2006.01)	C 2 3 C 14/34 A
B 2 2 D 11/00 (2006.01)	B 2 2 D 11/00 F
B 2 2 D 11/045 (2006.01)	B 2 2 D 11/045
B 2 2 D 11/124 (2006.01)	B 2 2 D 11/124 L

請求項の数 12 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2012-540191 (P2012-540191)	(73) 特許権者	502362758
(86) (22) 出願日	平成24年7月6日(2012.7.6)		J X 日鉱日石金属株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/067280		東京都千代田区大手町二丁目6番3号
(87) 国際公開番号	W02013/031381	(74) 代理人	100093296
(87) 国際公開日	平成25年3月7日(2013.3.7)		弁理士 小越 勇
審査請求日	平成24年8月31日(2012.8.31)	(72) 発明者	田村 友哉
(31) 優先権主張番号	特願2011-185591 (P2011-185591)		茨城県北茨城市華川町白場187番地4
(32) 優先日	平成23年8月29日(2011.8.29)		J X 日鉱日石金属株式会社 磯原工場内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	坂本 勝
(31) 優先権主張番号	特願2011-255066 (P2011-255066)		茨城県北茨城市華川町白場187番地4
(32) 優先日	平成23年11月22日(2011.11.22)		J X 日鉱日石金属株式会社 磯原工場内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

審査官 櫻木 伸一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Cu-Ga合金スパッタリングターゲット及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Gaが29～42.6at%、残部がCu及び不可避免の不純物からなる溶解・铸造した板状のCu-Ga合金スパッタリングターゲットであって、ターゲットの組織がγ相の单相組織であり、スパッタ表面の平均結晶粒径が3mm以下であり、ターゲットの断面組織が、スパッタ表面からスパッタ面に平行な中心面の方向に成長した柱状組織を有することを特徴とするCu-Ga合金スパッタリングターゲット。

【請求項2】

P、S、Fe、Ni、Agの各不純物の含有量が、それぞれ10wtppm未満であること特徴とする請求項1に記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲット。

【請求項3】

ガス成分であるC、O、N、Hの含有量が、合計で300wtppm以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲット。

【請求項4】

板状ターゲットの双方の広幅面（一方の面はスパッタ面となる）から、スパッタ表面に平行な中心面に向かって垂直方向に成長した柱状組織を有することを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲット。

【請求項5】

引抜き連続铸造により製造したターゲットであることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲット。

10

20

【請求項 6】

ターゲット原料を坩堝内で溶解し、この溶湯を、水冷プローブを備えた矩形の内壁を持つ鑄型に注湯し連続的に引抜いて、Cu-Ga 合金からなる板状の鑄造体を製造し、これをさらに機械加工して板状のCu-Ga合金ターゲットを製造する方法であって、前記鑄造体が融点から400°Cに至るまでの凝固速度を380~1000°C/minに制御し、当該鑄造体の組織がγ相の単相組織であり、鑄型内壁から鑄造体の内部の方向に成長した柱状の組織とすることを特徴とするGaが29~42.6at%、残部がCu及び不可避的不純物からなるCu-Ga合金スパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 7】

スパッタ表面の平均結晶粒径が3mm以下であり、ターゲットの断面組織がスパッタ表面からスパッタ面に平行な中心面に向かって成長した柱状組織を有することを特徴とする請求項6に記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲットの製造方法。

10

【請求項 8】

鑄型からの引抜き速度を30mm/min~150mm/minとすることを特徴とする請求項6に記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 9】

引抜き連続鑄造装置を用いて鑄造することを特徴とする請求項6~8のいずれか一項に記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 10】

鑄造体を鑄型から間欠的に引抜くことを特徴とする請求項6~9のいずれか一項に記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲットの製造方法。

20

【請求項 11】

P、S、Fe、Ni、Agの各不純物の含有量を、それぞれ10wtppm以下とすること特徴とする請求項6~10のいずれか一項に記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 12】

ガス成分であるC、O、N、Hの含有量を、合計で300wtppm以下とすることを特徴とする請求項6~11のいずれか一項に記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は薄膜太陽電池層の光吸収層であるCu-In-Ga-Se（以下、CIGSと記載する。）四元系合金薄膜を形成する時に使用されるCu-Ga合金スパッタリングターゲット及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、薄膜系太陽電池として高効率であるCIGS系太陽電池の量産が進展しており、その光吸収層製造方法としては、蒸着法とセレン化法が知られている。蒸着法で製造された太陽電池は高変換効率の利点はあるが、低成膜速度、高コスト、低生産性の欠点があり、セレン化法の方が産業的大量生産には適している。

40

【0003】

セレン化法の概要プロセスは以下の通りである。まず、ソーダライムガラス基板上にモリブデン電極層を形成し、その上にCu-Ga層とIn層をスパッタ成膜後、水素化セレンガス中の高温処理により、CIGS層を形成する。このセレン化法によるCIGS層形成プロセス中のCu-Ga層のスパッタ成膜時にCu-Gaターゲットが使用される。

【0004】

CIGS系太陽電池の変換効率には、各種の製造条件や構成材料の特性等が影響を与えるが、CIGS膜の特性も大きな影響を与える。

Cu-Gaターゲットの製造方法としては、溶解法と粉末法がある。一般的には、溶解

50

法で製造されたCu-Gaターゲットは、不純物汚染が比較的少ないとされているが、欠点も多い。例えば、冷却速度を大きくできないので組成偏析が大きく、スパッタ法によって作製される膜の組成が、次第に変化してきてしまう。

【0005】

また、溶湯冷却時の最終段階で引け巣が発生し易く、引け巣周辺部分は特性も悪く、所定形状への加工の都合等から使用できないため歩留まりが悪い。

更に、高Ga濃度になるほど脆性が増加して割れ易くなり、ターゲットへの加工中やスパッタ時に割れや欠けが発生し易く、これも歩留まり低下によるコストアップの原因となる。

【0006】

溶解法によるCu-Gaターゲットに関する先行文献（特許文献1）には、組成偏析が観察されなかった旨の記載はあるが、分析結果等は一切示されていない。また、脆性がなく、割れもなかった旨の記載があるが、加工条件やスパッタ条件の記載が全くなく、その内容は不明確である。

更に、実施例ではGa濃度範囲の上限が30重量%までの結果しかなく、これ以上のGa高濃度領域での脆性や割れを含めて、特性に関する記述は全くない。

【0007】

一方、粉末法で作製されたターゲットは、一般的には焼結密度が低く、不純物濃度が高い等の問題があった。Cu-Gaターゲットに関する特許文献2では、焼結体ターゲットが記載されているが、これはターゲットを切削する際に割れや欠損が発生し易いという脆性に関する従来技術の説明があり、これを解決しようとして、二種類の粉末を製造し、これを混合して焼結したとしている。そして、二種類の粉末の、一方はGa含有量を高くした粉末で、他方はGa含有量を少なくした粉末であり、粒界相で包囲した二相共存組織にするというものである。

【0008】

この工程は、二種類の粉末を製造するものであるから、工程が複雑であり、またそれぞれの粉末は、硬さ等の物性値や組織が異なるので、単に混合焼結するだけでは均一な焼結体にするのは難しく、相対密度の向上は期待できない。

密度が低いターゲットは、当然ながら異常放電やパーティクル発生があり、スパッタ膜表面にパーティクル等の異形物があると、その後のCIGS膜特性にも悪影響を与え、最終的にはCIGS太陽電池の変換効率の大きな低下を招く虞が多分にある。

【0009】

粉末法によって作製されるCu-Gaスパッタリングターゲットの大きな問題は、工程が複雑で、作製した焼結体の品質が必ずしも良好ではなく、生産コストが増大するという大きな不利がある点である。この点から溶解・鋳造法が望まれるのであるが、上記の通り、製造に問題あり、ターゲット自体の品質も向上できなかった。

【0010】

従来技術としては、例えば特許文献3がある。この場合は、高純度銅と微量のチタン0.04~0.15重量%又は亜鉛0.014~0.15wt%を添加した銅合金を連続鋳造により、これをターゲットに加工する技術が記載されている。このような合金は、鋳造及び加工が容易であり、ガリウム添加量が29at%を超える難加工性のCu-Ga合金ターゲットの製造に適用できるものではない。

【0011】

特許文献4には、同様に高純度銅をロッド状に鋳造欠陥が無いように連続鋳造し、これを圧延してスパッタリングターゲットに加工する技術が開示されている。これも同様に、鋳造及び加工が容易であり、ガリウム添加量が29at%を超える難加工性のCu-Ga合金ターゲットの製造に適用できるものではない。

【0012】

特許文献5には、アルミニウムにAg、Auなどの24個の元素から選択した材料を0.1~3.0重量%を添加して連続鋳造し、単結晶化したスパッタリングターゲットを製

10

20

30

40

50

造することが記載されている。しかし、これも同様に、鑄造及び加工が容易であり、ガリウム添加量が29at%を超える難加工性のCu-Ga合金ターゲットの製造に適用できるものではない。

上記特許文献3～5については、連続鑄造法を用いて製造する例を示しているが、いずれも鑄造及び加工が容易である材料に限定されたもので、難加工性のCu-Ga合金ターゲットの製造に存在する問題を解決できる開示はないと言える。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開2000-73163号公報

10

【特許文献2】特開2008-138232号公報

【特許文献3】特開平5-311424号公報

【特許文献4】特開2005-330591号公報

【特許文献5】特開平7-300667号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

Cu-Ga合金はGa組成が29at%以上になると脆性のあるγ相単相組織となる。そのため鑄造でターゲットを作製しても、その後に圧延、鍛造等の工程を行う事ができず、鑄造組織のままとなる。したがって、鑄造組織のスパッタリングターゲットであることが要件となる。この鑄造組織を持つスパッタリングターゲットで、焼結体ターゲットに比較して良質なターゲットとするためには、結晶粒が小さく、揃っていることが重要である。このようなターゲットは、スパッタ特性が良好で、品質のより良いスパッタ膜を形成することができる。しかしながら、通常の鑄造法では、ある程度の大型サイズになると、場所により凝固速度が変わってしまう為、全面を均一にすることが、非常に難しくなる。本発明は、一定の冷却速度以上の凝固条件で連続的に固化させることにより、結晶粒径が小さく均一である鑄造組織のターゲットを提供する。

20

【課題を解決するための手段】

【0015】

上記課題の解決のため、本発明者らは鋭意研究を行った結果、連続鑄造法により、結晶粒径を調整したCuGa合金スパッタリングターゲットが得ることができることを見出し、本発明を完成させた。

30

【0016】

上記の知見から、本発明は、次の発明を提供する。

1) Gaが29～42.6at%、残部がCu及び不可避免の不純物からなる溶解・鑄造した板状のCu-Ga合金スパッタリングターゲットであって、ターゲットの組織がγ相の単相組織であり、スパッタ表面の平均結晶粒径が3mm以下であり、ターゲットの断面組織が、スパッタ表面からスパッタ面に平行な中心面の方向に成長した柱状組織を有することを特徴とするCu-Ga合金スパッタリングターゲット。

【0017】

40

2) P、S、Fe、Ni、Agの各不純物の含有量が、それぞれ10wtppm未満であること特徴とする上記1)に記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲット。

3) ガス成分であるC、O、N、Hの含有量が、合計で300wtppm以下であることを特徴とする上記1)又は2)に記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲット。

【0018】

4) 板状ターゲットの双方の広幅面（一方の面はスパッタ面となる）から、スパッタ表面に平行な中心面に向かって垂直方向に成長した柱状組織を有することを特徴とする上記1)～3)のいずれか一項に記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲット。

5) 引抜き連続鑄造により製造したターゲットであることを特徴とする上記1)～4)のいずれか一項に記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲット。

50

【0019】

6) ターゲット原料を坩堝内で溶解し、この溶湯を、水冷プローブを備えた矩形の内壁を持つ鑄型に注湯し連続的に引抜いて、Cu-Ga合金からなる板状の鑄造体を製造し、これをさらに機械加工して板状のCu-Ga合金ターゲットを製造する方法であって、前記鑄造体が融点から400°Cに至るまでの凝固速度を380~1000°C/minに制御し、当該鑄造体の組織がγ相の単相組織であり、鑄型内壁から鑄造体の内部の方向に成長した柱状の組織とすることを特徴とするGaが29~42.6at%、残部がCu及び不可避免的不純物からなるCu-Ga合金スパッタリングターゲットの製造方法。

【0020】

7) スパッタ表面の平均結晶粒径が3mm以下であり、ターゲットの断面組織がスパッタ表面からスパッタ面に平行な中心面に向かって成長した柱状組織を有することを特徴とする上記6)に記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲットの製造方法。

10

8) 鑄型からの引抜き速度を30mm/min~150mm/minとすることを特徴とする上記6)に記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲットの製造方法。

【0021】

9) 引抜き連続鑄造装置を用いて鑄造することを特徴とする上記6)~8)のいずれか一項に記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲットの製造方法。

10) 鑄造体を鑄型から間欠的に引抜くことを特徴とする上記6)~9)のいずれか一項に記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲットの製造方法。

【0022】

20

11) P、S、Fe、Ni、Agの各不純物の含有量を、それぞれ10wtppm以下とすることと特徴とする上記6)~10)のいずれか一項に記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲットの製造方法。

【0023】

12) ガス成分であるC、O、N、Hの含有量を、合計で300wtppm以下とすることを特徴とする上記6)~11)のいずれか一項に記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲットの製造方法。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、結晶粒が小さく、揃った鑄造組織を持つCu-Ga合金ターゲットを用いてスパッタリングすることにより、パーティクルの発生が少なく、均質なCu-Ga系合金膜を得ることが可能であり、またCu-Ga合金ターゲットの製造コストを大きく低減できる効果を有する。このようなスパッタ膜から光吸収層及びCIGS系太陽電池を製造することができるので、CIGS太陽電池の変換効率の低下が抑制されるとともに、低コストのCIGS系太陽電池を作製することができるという優れた効果を有する。

30

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】代表的な連続鑄造装置の断面概略説明図である。

【図2】連続鑄造装置の要部拡大説明図である。

【図3】鑄片の引抜き速度と冷却速度の関係を示す図である。

40

【図4】本発明により製造したターゲットの、引抜き速度を変化させた場合の表面顕微鏡写真を示す図である。

【図5】連続鑄造装置により製造したターゲットの、引抜き速度を変化させた場合の、引抜き方向に平行な断面の組織写真を示す図である。

【図6】実施例6のターゲット研磨面を、硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を示す図である。

【図7】実施例6の鑄片の引抜き方向に平行な断面、すなわち機械加工（表面研磨）後のターゲットにした場合の研磨面を、さらに硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を示す図である。

【図8】実施例7のターゲット研磨面を、硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を示す

50

図である。

【図 9】実施例 7 の鋳片の引抜き方向に平行な断面、すなわち機械加工（表面研磨）後のターゲットにした場合の研磨面を、さらに硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を示す図である。

【図 10】実施例 8 のターゲット研磨面を、硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を示す図である。

【図 11】実施例 8 の鋳片の引抜き方向に平行な断面、すなわち機械加工（表面研磨）後のターゲットにした場合の研磨面を、さらに硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を示す図である。

【図 12】実施例 9 のターゲット研磨面を、硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を示す図である。

10

【図 13】実施例 9 の鋳片の引抜き方向に平行な断面、すなわち機械加工（表面研磨）後のターゲットにした場合の研磨面を、さらに硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

本願発明の Cu-Ga 合金スパッタリングターゲットは、Ga が 29～42.6 at %、残部が Cu 及び不可避免的不純物からなる溶解・鋳造した Cu-Ga 合金スパッタリングターゲットである。

一般に、焼結品は相対密度を 95% 以上にすることが目標である。相対密度が低いと、スパッタ中の内部空孔の表出時に空孔周辺を起点とするスプラッシュや異常放電による膜へのパーティクル発生や表面凹凸化の進展が早期に進行して、表面突起（ノジュール）を起点とする異常放電等が起き易くなるからである。

20

鋳造品は、ほぼ相対密度 100% を達成することができ、この結果、スパッタリングの際のパーティクルの発生を抑制できる効果を有する。これは鋳造品の大きな利点の一つと言える。

【0027】

Ga の含有量は、CIGS 系太陽電池を製造する際に必要とされる Cu-Ga 合金スパッタ膜形成の要請から必要とされるものであるが、29～42.6 at % の範囲内で γ 相の単相の鋳造組織を得ることができる。この範囲外の条件では異相が生じ、鋳造組織の均一組織とすることができない。以上から、Ga の添加量は、上記の範囲とする。

30

【0028】

また、本発明のスパッタリングターゲットは、スパッタ表面（スパッタ方向から見たターゲットの面）の平均結晶粒径を 3 μm 以下とする。微細な結晶粒径を持つ組織のスパッタリング面は、均一な膜の形成に有効である。

この平均結晶粒径は、引抜き速度を制御することにより達成できるが、平均結晶粒径を 2 μm 以下に、さらには平均結晶粒径を 1 μm 以下とすることができる。

また、本願発明のターゲットは、断面組織がスパッタ表面からスパッタ面に平行な中心面の方向に成長した柱状組織を有する。これは、本願発明の大きな特徴の一つである。

【0029】

40

Cu-Ga 合金の鋳造品は鋳型内で凝固する際に、鋳型の壁面から内部方向に向かって結晶が柱状に成長するが、殆どは、広幅の鋳型壁面から中心方向に向かって柱状に成長する。さらにその多くは、垂直方向に柱状に成長する。この結果ターゲットの断面組織がスパッタ表面からスパッタ面に平行な中心面の方向に成長した柱状組織となる。この柱状結晶の平均径は 3 μm 以下である。

【0030】

したがって、スパッタリング際には、この表面が露出するので、スパッタ面は、平均結晶粒径が 3 μm 以下となる。柱状結晶の平均径は 3 μm を超える場合には、柱状晶の幅と長さが 1 : 1 近くになり、柱状晶と言えなくなる。

この結果、鋳造ターゲットの中で粗大粒子が発生し、その形状は、あるものは柱状晶に

50

、あるものは球状化した粒子となって、不均一化し、また厚み方向に複数個まばらに発生するので好ましくない。この意味からも、スパッタ表面の平均結晶粒径を3 mm以下とすることが必要となる。

【0031】

Cu-Ga合金スパッタリングターゲット中の不純物として、P、S、Fe、Ni、Agを挙げることができるが、これらの各不純物の含有量は、それぞれ10 wt ppm未満とすることが望ましい。これらは原料の段階で調整することができる。これは、CIGS系太陽電池の特性を向上させるための、好ましい要件である。

【0032】

同様に、ガス成分であるC、O、N、Hの含有量が、合計で300 wt ppm以下とすることが望ましい。これは、Cu-Ga合金溶湯の脱ガスと casting 段階における大気混入防止策（例えば、鑄型、耐火材とのシール材の選択及びこのシール部分におけるアルゴンガス又は窒素ガスの導入）を採ることにより達成できる。これは、上記と同様に、CIGS系太陽電池の特性を向上させるための、好ましい要件である。

【0033】

本願発明のCu-Ga合金スパッタリングターゲットは、ターゲットの組織がγ相の単相組織に限定した要件に限定することができる。

また、ターゲットの双方の広幅面（一方の面はスパッタ面となる）から、スパッタ表面に平行な中心面に向う方向に成長した柱状組織とすることができ、この場合も、その多くを垂直方向に成長した柱状組織とすることができ、さらに、Cu-Ga合金スパッタリングターゲットは、連続 casting により製造した casting 組織を持つターゲットとすることができ、

【0034】

本発明のGaが29～42.6 at %、残部がCu及び不可避的不純物からなるCu-Ga合金スパッタリングターゲットの製造に際しては、ターゲット原料を坩堝内で溶解し、この溶湯を、水冷プローブを備えた鑄型に注湯して連続的にCu-Ga合金からなる casting 体を製造し、これをさらに機械加工してCu-Ga合金ターゲットを製造する方法を提供するものである。なお、鑄型は、矩形、円柱、円筒等、所望するターゲット形状により適宜選択することが可能である。この場合、前記 casting 体が融点から400℃に至るまでの凝固速度を380～1000℃/minに制御し、当該 casting 体の組織が鑄型内壁方向に成長した柱状の組織とする。

【0035】

この結果、スパッタ表面の平均結晶粒径が3 mm以下であり、ターゲットの断面組織がスパッタ表面からスパッタ面に平行な中心面に向かって成長した柱状組織を形成することが可能となる。鑄型からの引抜き速度を50 mm/min～150 mm/minとすることにより、Cu-Ga合金スパッタリングターゲットの平均結晶粒径を調節することができる。

【0036】

上記の casting 体は、連続 casting 装置を用いて casting すること、さらには、 casting 体を鑄型から間欠的に引抜くことにより、より容易に製造可能となる。このような casting 方法において、P、S、Fe、Ni、Agの各不純物の含有量を、それぞれ10 wt ppm以下に、さらに5 wt ppm以下にすることができる。

またガス成分であるC、O、N、Hの含有量を、合計で300 wt ppm以下とすること、さらに、ターゲットの組織を、γ相の単相組織とすることができる。

【0037】

Cu-Ga合金スパッタリングターゲットの製造に際しては、鑄型から引き出された casting 体の断面の幅を、50 mm～320 mmであり、厚さを5 mm～30 mmである casting 体を製造し、機械加工及び表面研磨してターゲットに仕上げることができ、この製造条件は、任意ではあるが、好ましい条件と言える。

【0038】

Cu-Ga系合金膜からなる光吸収層及びCIGS系太陽電池の作製において、組成のずれは、光吸収層及びCIGS系太陽電池の特性を大きく変化させるが、本発明の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には、このような組成ずれは全く観察されない。これは焼結品に比べ、鑄造品の大きな利点の一つである。

【0039】

本発明に使用する代表的な連続鑄造装置の断面図を図1に示す。また、その要部拡大図（断面図）を図2に示す。なお、図1及び図2は横型連続鑄造方式であるが、縦型連続鑄造方式を用いることができる。図1及び図2に示すように、成分調整したCu-Ga合金の溶湯を坩堝内に導入する。坩堝は通常、グラファイト製の坩堝を使用するが、他のセラミック製坩堝材を使用しても良い。

10

【0040】

坩堝の周囲は耐火材で包囲しており、この耐火材の中に、鑄型（一部）、坩堝を加熱する加熱装置、鑄型と耐火材とのシール部からの大気の混入を防ぐ窒素ガス導入部がある。この窒素ガスの導入により、窒素ガスは鑄型内の溶湯にも供給され、溶湯のバブリングを行う。この溶湯のバブリングにより、溶湯内のガス成分が除去され、ガス成分の低減化を効果的に行うことができる。前記加熱装置は、図1では抵抗加熱装置（発熱体）を使用しているが、誘導加熱装置を使用することもできる。

【0041】

鑄型の他端には、鑄型内部に水冷プローブを配置し、鑄型を冷却できる構造となっている。図2に示すように、鑄造を開始する前に、鑄型内にダミーバーを導入する。ダミーバーとしては、純銅製のダミーバーを使用するのが好適である。このダミーバーと鑄型の隙間には、図2に示すように、窒素ガスを導入できる構造とするのが望ましい。このダミーバーにCu-Ga合金の溶湯が接触し、溶着、凝固させると同時に、ダミーバーを鑄型から引出し、それと共に、凝固したCu-Ga合金を鑄型から引出す。

20

【0042】

図1に示すように定常的に引出しが開始されると、前方に配置したピンチローラーを使用して鑄片（Cu-Ga合金鑄造体）を引出す。

間歇的に引出す場合には、このピンチローラーの駆動を制御することにより行うことができる。この間歇的な引出しは、不純物の低減化に有効である。それは、溶湯の凝固の際にCu-Ga合金に含まれる不純物が溶湯側へ吐き出されるためであると考えられる。これは、高純度化の手法の1つであるゾーンメルティング法（帯域溶融法）と同じ原理である。

30

【実施例】

【0043】

次に、本発明の実施例について説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲内で、明細書全体から把握できる発明及び実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。

【0044】

（実施例1）

まず、図1に示すような連続鑄造装置を使用し、銅（Cu：純度4N）原料20kgをカーボン製坩堝に入れ、坩堝内を窒素ガス雰囲気にし、1250℃まで加熱した。この高温の加熱は、ダミーバーとCu-Ga合金溶湯を溶着させるためである。

40

次に、添加元素であるGa（純度：4N）をGa濃度が29at%の組成比となるように調整して、加熱坩堝に導入した。坩堝の加熱には、抵抗加熱装置（グラファイトエレメント）を使用した。溶解坩堝の形状は、140mmφ×400mmφであり、鑄型の材質はグラファイト製で、鑄造塊の形状は65mmw×12mmtの板とし、連続鑄造した。

【0045】

原料が溶解した後、溶湯温度を950℃になるまで下げ、溶湯温度と鑄型温度が安定した時点で、引抜きを開始する。図1に示すように、鑄型の前端には、ダミーバーが挿入されているので、このダミーバーを引出すことにより、凝固した鑄片引出される。

50

引抜きパターンは、0.5秒駆動、2.5秒停止の繰り返しで行い、周波数を変化させ、引抜き速度を30mm/minとした。鋳片の引抜き速度と冷却速度の関係を図3に示す。図3に示すように、引抜き速度(mm/min)と冷却速度(°C/min)は比例関係にあり、引抜き速度(mm/min)を上げると冷却速度も上昇する。

【0046】

鋳型には、図2に示すように、水冷プローブが差し込んであり、溶湯側から、30mm、50mm、70mm、90mm、110mmと20mmずつ、熱電対で5点、鋳型の約半分の位置まで、温度計測を行った。測定結果では、20mm毎に、約130°Cの温度勾配がついた。この結果を、表1に示す。表1には、Ga添加量、ガス成分であるC、O、N、H量(wtppm)も同時に示す。

【0047】

【表1】

		Ga	C	O	N	H
	単位	at%	wtpm	wtpm	wtpm	wtpm
比較例1	10mm/min	29.0	30	30	<10	<10
比較例2	20mm/min	29.0	20	50	<10	<10
実施例1	30mm/min	29.2	20	40	<10	<10
実施例2	50mm/min	29.3	50	40	<10	<10
実施例3	92mm/min	29.2	30	60	<10	<10
実施例4	159mm/min	29.3	30	30	<10	<10

【0048】

鋳片の引抜き速度と冷却速度の関係を図3に示す。図4は、引抜き速度を変化させた場合の表面顕微鏡写真を示す図であるが、実施例1の引抜き速度が比較的速い30mm/minでは、鋳片の表面は、機械加工(表面研磨)してターゲットにするが、この研磨面を硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を図4に示す。図4の中央左側に示すターゲット表面の平均結晶粒径は3mm以下であり、殆どは1mm以下であった。

【0049】

一方、鋳片の引抜き方向に平行な断面、すなわち機械加工(表面研磨)後のターゲットにした場合の研磨面を、さらに硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を図5に示す。

図5の上から3番目の写真に示すように、鋳片の引抜き方向に沿って柱状晶が湾曲しているのが観察される。しかしながら、この柱状晶は中心面付近で湾曲しても、その程度が小さいため、ターゲットの表面では、常に平均結晶粒径は3mm以下の組織が得られる組織になるので、スパッタリング時に特に問題となるものではない。

このように結晶粒が小さく、揃った鋳造組織を持つCu-Ga合金ターゲットを用いてスパッタリングすることにより、パーティクルの発生が少なく、均質なCu-Ga系合金膜を得ることができるという優れた効果を有する。

【0050】

(実施例2)

実施例2は、実施例1よりもさらに速い引抜き速度、すなわち50mm/minとした場合であり、他の製造条件は、実施例1と同様にした場合である。鋳片の表面は、機械加工(表面研磨)してターゲットにするが、このターゲット研磨面を硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を図4に示す。図4の中央右側に示す本実施例2のターゲット表面の平均結晶粒径は2mm以下であり、殆どは1mm以下であった。

【0051】

一方、鋳片の引抜き方向に平行な断面、すなわち機械加工(表面研磨)後のターゲット

にした場合の研磨面を、さらに硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を図5に示す。図5の上から4番目の写真に示すように、ターゲットの表面となる鋳片の表面からスパッタ面に平行な中心面に向かって柱状晶が、やや湾曲しているが、ほぼ垂直方向になっているのが観察される。そして、ターゲットの表面では、常に平均結晶粒径は3mm以下の組織が得られた。

このように結晶粒が小さく、揃った鋳造組織を持つCu-Ga合金ターゲットを用いてスパッタリングすることにより、パーティクルの発生が少なく、均質なCu-Ga系合金膜を得ることができるという優れた効果を有する。

【0052】

(実施例3)

実施例3は、実施例2よりもさらに速い引抜き速度、すなわち92mm/minとした場合であり、他の製造条件は、実施例1及び実施例2と同様にした場合である。鋳片の表面は、機械加工（表面研磨）してターゲットにするが、このターゲット研磨面を硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を図4に示す。図4の中央右側に示す本実施例3のターゲット表面の平均結晶粒径は1mm以下であった。

【0053】

一方、鋳片の引抜き方向に平行な断面、すなわち機械加工（表面研磨）後のターゲットにした場合の研磨面を、さらに硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を図5に示す。

図5の上から5番目の写真に示すように、ターゲットの表面となる鋳片の表面からスパッタ面に平行な中心面に向かって柱状晶が、ほぼ垂直方向になっているのが観察される。そして、ターゲットの表面では、常に平均結晶粒径は1mm以下の組織が得られた。

このように結晶粒が小さく、揃った鋳造組織を持つCu-Ga合金ターゲットを用いてスパッタリングすることにより、パーティクルの発生が少なく、均質なCu-Ga系合金膜を得ることができるという優れた効果を有する。

【0054】

(実施例4)

実施例4は、実施例3よりもさらに速い引抜き速度、すなわち159mm/minとした場合であり、他の製造条件は、実施例1、実施例2及び実施例3と同様にした場合である。鋳片の表面は、機械加工（表面研磨）してターゲットにするが、このターゲット研磨面を硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を図4に示す。図4の中央右側に示す本実施例4のターゲット表面の平均結晶粒径は1mm以下であった。

【0055】

一方、鋳片の引抜き方向に平行な断面、すなわち機械加工（表面研磨）後のターゲットにした場合の研磨面を、さらに硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を図5に示す。

図5の上から6番目の写真に示すように、鋳片の表面からスパッタ面に平行な中心面に向かって柱状晶がほぼ垂直方向になっているのが観察される。そして、ターゲットの表面では、常に平均結晶粒径は1mm以下の組織が得られた。

このように結晶粒が小さく、揃った鋳造組織を持つCu-Ga合金ターゲットを用いてスパッタリングすることにより、パーティクルの発生が少なく、均質なCu-Ga系合金膜を得ることができるという優れた効果を有する。

【0056】

(比較例1)

比較例1は、実施例1よりも遅い引抜き速度、すなわち10mm/minとした場合であり、他の製造条件は、実施例1と同様にした場合である。鋳片の表面は、機械加工（表面研磨）してターゲットにするが、このターゲット研磨面を硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を図4に示す。図4の上左側に示す本比較例1のターゲット表面の平均結晶粒径は3mmを超え、その粒径は不揃いであった。

【0057】

一方、鋳片の引抜き方向に平行な断面、すなわち機械加工（表面研磨）後のターゲットにした場合の研磨面を、さらに硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を図5に示す。図

10

20

30

40

50

5の上から1番目の写真に示すように、鑄片の表面からスパッタ面に平行な中心面に向かって結晶が大きく湾曲している（流れている）のが分かる。

図3に示すように、連続鑄造では、引抜き速度が遅い場合には、冷却速度が遅くなる、特に鑄片の内部では表面（鑄型に接触する面）に比べ凝固が遅くなるので、初期の析出した柱状晶に対して、継続して析出が遅延するために傾斜状（湾曲状）になるものと考えられる。このため、鑄片の表面に現れる結晶の形状は、傾斜状（湾曲状）の形状が反映され、結晶の横断面が粒形とはならず、不揃かつ粗大化するものと考えられる。

この結果、上記鑄片から得られたターゲットの表面では、中心面に近づくと、平均結晶粒径は3mmを超え、形状が不揃いになった組織が得られた。このように結晶粒が不揃いな鑄造組織を持つCu-Ga合金ターゲットを用いてスパッタリングすると、パーティクルの発生が多くなり、不均質なCu-Ga系合金膜となる問題が発生した。

10

【0058】

（比較例2）

比較例2は、比較例1よりもやや速くした引抜き速度、すなわち20mm/minとした場合であり、他の製造条件は、比較例1と同様にした場合である。鑄片の表面は、機械加工（表面研磨）してターゲットにするが、このターゲット研磨面を硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を図4に示す。図4の上右側に示す本比較例2のターゲット表面の平均結晶粒径は3mmを超え、その粒径は不揃いであった。その流れは比較例1よりも若干改善はされているが、本願発明の目的を達成することはできなかった。

【0059】

20

一方、鑄片の引抜き方向に平行な断面、すなわち機械加工（表面研磨）後のターゲットにした場合の研磨面を、さらに硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を図5に示す。図5の上から2番目の写真に示すように、鑄片の表面からスパッタ面に平行な中心面に向かって結晶が大きく湾曲している（流れている）のが分かる。

この結果、ターゲットの表面では、中心面に近づくと、平均結晶粒径は3mmを超え、形状が不揃いになった組織が得られた。このように結晶粒が不揃いな鑄造組織を持つCu-Ga合金ターゲットを用いてスパッタリングすると、パーティクルの発生が多くなり、不均質なCu-Ga系合金膜となる問題が発生した。

【0060】

上記実施例及び比較例に示すように、Gaが29～42.6at%、残部がCu及び不可避免的不純物からなる溶解・鑄造したCu-Ga合金スパッタリングターゲットは、スパッタ表面の平均結晶粒径が3mm以下であり、ターゲットの断面組織がスパッタ表面からスパッタ面に平行な中心面の方向に成長した柱状組織を有することが、パーティクルの発生が少なく、均質なCu-Ga系合金膜を形成する上で重要な役割を有することが分かる。

30

【0061】

（実施例5）

次に、本実施例5では、Cu原料に含有する主な不純物として、表2に示す高濃度に不純物が含有された場合、すなわち、P:2.8wtppm、S:3.9wtppm、Fe:1.3wtppm、Ni:0.63wtppm、Ag:8.6wtppmの不純物が含有された例を示す。なお、ガス成分は、実施例4と同一、すなわちC:30wtppm、O:30wtppm、N:<10wtppm、H<10wtppmの場合である。

40

本実施例5の連続鑄造法では、実施例4と同一の方法で実施した。この結果、実施例4と同等の結晶粒が小さく、揃った鑄造組織を持つCu-Ga合金ターゲットを得ることができた。このように、原料である不純物は、鑄造組織に影響を与えることはなかった。

【0062】

そして、本実施例5において、連続鑄造によって製造した不純物量を測定したところ、P:0.33wtppm、S:2.6wtppm、Fe:0.5wtppm、Ni:0.21wtppm、Ag:1.3wtppmとなり、大きな低減効果が得られた。このように、連続鑄造によって製造したCu-Ga合金の鑄造ターゲットは、不純物の低減効果が

50

得られるという特徴を持つ。これは、上記に述べたように、溶湯の凝固の際にCu-Ga合金に含まれる不純物が溶湯側へ吐き出されるためであると考えられる。これは、高純度化の手法の1つであるゾーンメルティング法（帯域溶融法）と同じ原理により、不純物が低減したと考えられる。

【0063】

【表2】

	Cu原料	比較例 3	実施例 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

不純物含有量（単位:wtppm）

【0064】

（比較例3）

次に、本比較例3では、Cu原料に含有する主な不純物として、表2に示す高濃度に不純物が含有された場合、すなわち、P：2.8wtppm、S：3.9wtppm、Fe：1.3wtppm、Ni：0.63wtppm、Ag：8.6wtppmの不純物が含有された例を示す。

本比較例3の鑄造法では、置き注ぎ法、すなわち通常の鑄造法により、実施例4と同一寸法のグラファイト製鑄型に鑄造したものである。

【0065】

この結果、本比較例3によって製造した不純物量を測定したところ、P：2.2wtppm、S：3.2wtppm、Fe：0.64wtppm、Ni：0.55wtppm、Ag：1.0wtppmとなり、不純物の低減効果は見られなかった。

この実施例5と比較例3の対比から、連続鑄造によって製造したCu-Ga合金の鑄造ターゲットは、鑄造組織の改良だけでなく、不純物の低減効果が得られるという効果が顕著であることが確認できた。

【0066】

（実施例6）

本実施例6では、Ga35at%、残部がCuであるCu-Ga合金を製造するために、4NCu原料及び4NGa原料を準備した。これらの原料には、不純物として、P：2.8wtppm、S：3.9wtppm、Fe：1.3wtppm、Ni：0.63wtppm、Ag：8.6wtppm、並びにガス成分として、C：30wtppm、O：30wtppm、N：<10wtppm、H<10wtppmを含有していた。

【0067】

実施例1と同一の連続鑄造装置を使用し、坩堝を1250℃まで加熱し、前記CuとGaの原料を投入後、溶湯温度を915℃になるまで下げ、温度が安定してから鑄片の引抜きを開始した。引抜き速度は、30mm/minとした。

他の製造条件は、実施例1、実施例2及び実施例3と同様にした場合である。鑄片の表面は、機械加工（表面研磨）してターゲットにするが、このターゲット研磨面を、硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を図6に示す。本実施例6のターゲット表面の平均結晶粒径は1mm以下であった。

【0068】

一方、鑄片の引抜き方向に平行な断面、すなわち機械加工（表面研磨）後のターゲット

10

20

30

40

50

にした場合の研磨面を、さらに硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を図7に示す。

この写真に示すように、鋳片の表面からスパッタ面に平行な中心面に向かって柱状晶が、ほぼ垂直方向になっているのが観察される。そして、ターゲットの表面では、常に平均結晶粒径は1mm以下の組織が得られた。

【0069】

本実施例6において、連続鋳造によって製造した不純物量を測定したところ、P：0.24wtppm、S：2.3wtppm、Fe：0.45wtppm、Ni：0.17wtppm、Ag：1.5wtppmとなり、大きな低減効果が得られた。また、ガス不純物であるC：20wtppm、O：30wtppm、N<10wtppm、H<10wtppmとなった。この結果を、表3に示す。

以上に示すように、連続鋳造によって製造したCu-Ga合金の鋳造ターゲットは、不純物の低減効果が得られるという特徴を持つ。これは、上記に述べたように、溶湯の凝固の際にCu-Ga合金に含まれる不純物が溶湯側へ吐き出されるためであると考えられる。

【0070】

【表3】

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

※不純物 単位wtppm

【0071】

(実施例7)

本実施例7では、Ga35at%、残部がCuであるCu-Ga合金を製造するために、4NCu原料及び4NGa原料を準備した。これらの原料には、不純物として、P：2.8wtppm、S：3.9wtppm、Fe：1.3wtppm、Ni：0.63wtppm、Ag：8.6wtppm、並びにガス成分として、C：30wtppm、O：30wtppm、N：<10wtppm、H<10wtppmを含有していた。

【0072】

実施例1と同一の連続鋳造装置を使用し、坩堝を1250℃まで加熱し、前記CuとGaの原料を投入後、溶湯温度を915℃になるまで下げ、温度が安定してから鋳片の引抜きを開始した。引抜き速度は、150mm/minとした。

他の製造条件は、実施例1、実施例2及び実施例3と同様にした場合である。鋳片の表面は、機械加工（表面研磨）してターゲットにするが、このターゲット研磨面を、硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を図8に示す。本実施例7のターゲット表面の平均結晶粒径は1mm以下であった。

【0073】

一方、鋳片の引抜き方向に平行な断面、すなわち機械加工（表面研磨）後のターゲットにした場合の研磨面を、さらに硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を図9に示す。

この写真に示すように、鋳片の表面に向かって柱状晶が、ターゲット表面に向かって、ほぼ垂直方向になっているのが観察される。そして、ターゲットの表面では、常に平均結晶粒径は1mm以下の組織が得られた。

【0074】

本実施例7において、連続鋳造によって製造した不純物量を測定したところ、P：0.

38 wt ppm、S：2.5 wt ppm、Fe：0.53 wt ppm、Ni：0.19 wt ppm、Ag：1.4 wt ppmとなり、大きな低減効果が得られた。また、ガス不純物であるC：20 wt ppm、O：30 wt ppm、N<10 wt ppm、H<10 wt ppmとなった。この結果を、表3に示す。

以上に示すように、連続鋳造によって製造したCu-Ga合金の鋳造ターゲットは、不純物の低減効果が得られるという特徴を持つ。これは、上記に述べたように、溶湯の凝固の際にCu-Ga合金に含まれる不純物が溶湯側へ吐き出されるためであると考えられる。

【0075】

(実施例8)

本実施例8では、Ga40at%、残部がCuであるCu-Ga合金を製造するために、4NCu原料及び4NGa原料を準備した。これらの原料には、不純物として、P：2.8 wt ppm、S：3.9 wt ppm、Fe：1.3 wt ppm、Ni：0.63 wt ppm、Ag：8.6 wt ppm、並びにガス成分として、C：30 wt ppm、O：30 wt ppm、N：<10 wt ppm、H<10 wt ppmを含有していた。

【0076】

実施例1と同一の連続鋳造装置を使用し、坩堝を1250℃まで加熱し、前記CuとGaの原料を投入後、溶湯温度を860℃になるまで下げ、温度が安定してから鋳片の引抜きを開始した。引抜き速度は、30mm/minとした。

他の製造条件は、実施例1、実施例2及び実施例3と同様にした場合である。鋳片の表面は、機械加工（表面研磨）してターゲットにするが、このターゲット研磨面を、硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を図10に示す。本実施例8のターゲット表面の平均結晶粒径は1mm以下であった。

【0077】

一方、鋳片の引抜き方向に平行な断面、すなわち機械加工（表面研磨）後のターゲットにした場合の研磨面を、さらに硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を図11に示す。この写真に示すように、鋳片の表面からスパッタ面に平行な中心面に向かって柱状晶が、ほぼ垂直方向になっているのが観察される。そして、ターゲットの表面では、常に平均結晶粒径は1mm以下の組織が得られた。

【0078】

本実施例8において、連続鋳造によって製造した不純物量を測定したところ、P：0.33 wt ppm、S：2.4 wt ppm、Fe：0.38 wt ppm、Ni：0.21 wt ppm、Ag：1.8 wt ppmとなり、大きな低減効果が得られた。また、ガス不純物であるC：20 wt ppm、O：40 wt ppm、N<10 wt ppm、H<10 wt ppmとなった。この結果を、表3に示す。

以上に示すように、連続鋳造によって製造したCu-Ga合金の鋳造ターゲットは、不純物の低減効果が得られるという特徴を持つ。これは、上記に述べたように、溶湯の凝固の際にCu-Ga合金に含まれる不純物が溶湯側へ吐き出されるためであると考えられる。

【0079】

(実施例9)

本実施例9では、Ga40at%、残部がCuであるCu-Ga合金を製造するために、4NCu原料及び4NGa原料を準備した。これらの原料には、不純物として、P：2.8 wt ppm、S：3.9 wt ppm、Fe：1.3 wt ppm、Ni：0.63 wt ppm、Ag：8.6 wt ppm、並びにガス成分として、C：30 wt ppm、O：30 wt ppm、N：<10 wt ppm、H<10 wt ppmを含有していた。

【0080】

実施例1と同一の連続鋳造装置を使用し、坩堝を1250℃まで加熱し、前記CuとGaの原料を投入後、溶湯温度を860℃になるまで下げ、温度が安定してから鋳片の引抜きを開始した。引抜き速度は、150mm/minとした。

他の製造条件は、実施例 1、実施例 2 及び実施例 3 と同様にした場合である。鋳片の表面は、機械加工（表面研磨）してターゲットにするが、このターゲット研磨面を、硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を図 1 2 に示す。本実施例 9 のターゲット表面の平均結晶粒径は 1 mm 以下であった。

【0081】

一方、鋳片の引抜き方向に平行な断面、すなわち機械加工（表面研磨）後のターゲットにした場合の研磨面を、さらに硝酸でエッチングした表面の顕微鏡写真を図 1 3 に示す。この写真に示すように、鋳片の表面からスパッタ面に平行な中心面に向かって柱状晶が、ほぼ垂直方向になっているのが観察される。そして、ターゲットの表面では、常に平均結晶粒径は 1 mm 以下の組織が得られた。

10

【0082】

本実施例 9 において、連続鋳造によって製造した不純物量を測定したところ、P : 0.41 wt ppm、S : 2.8 wt ppm、Fe : 0.48 wt ppm、Ni : 0.24 wt ppm、Ag : 2.1 wt ppm となり、大きな低減効果が得られた。また、ガス不純物である C : 30 wt ppm、O : 30 wt ppm、N < 10 wt ppm、H < 10 wt ppm となった。この結果を、表 3 に示す。

以上に示すように、連続鋳造によって製造した Cu-Ga 合金の鋳造ターゲットは、不純物の低減効果が得られるという特徴を持つ。これは、上記に述べたように、溶湯の凝固の際に Cu-Ga 合金に含まれる不純物が溶湯側へ吐き出されるためであると考えられる。

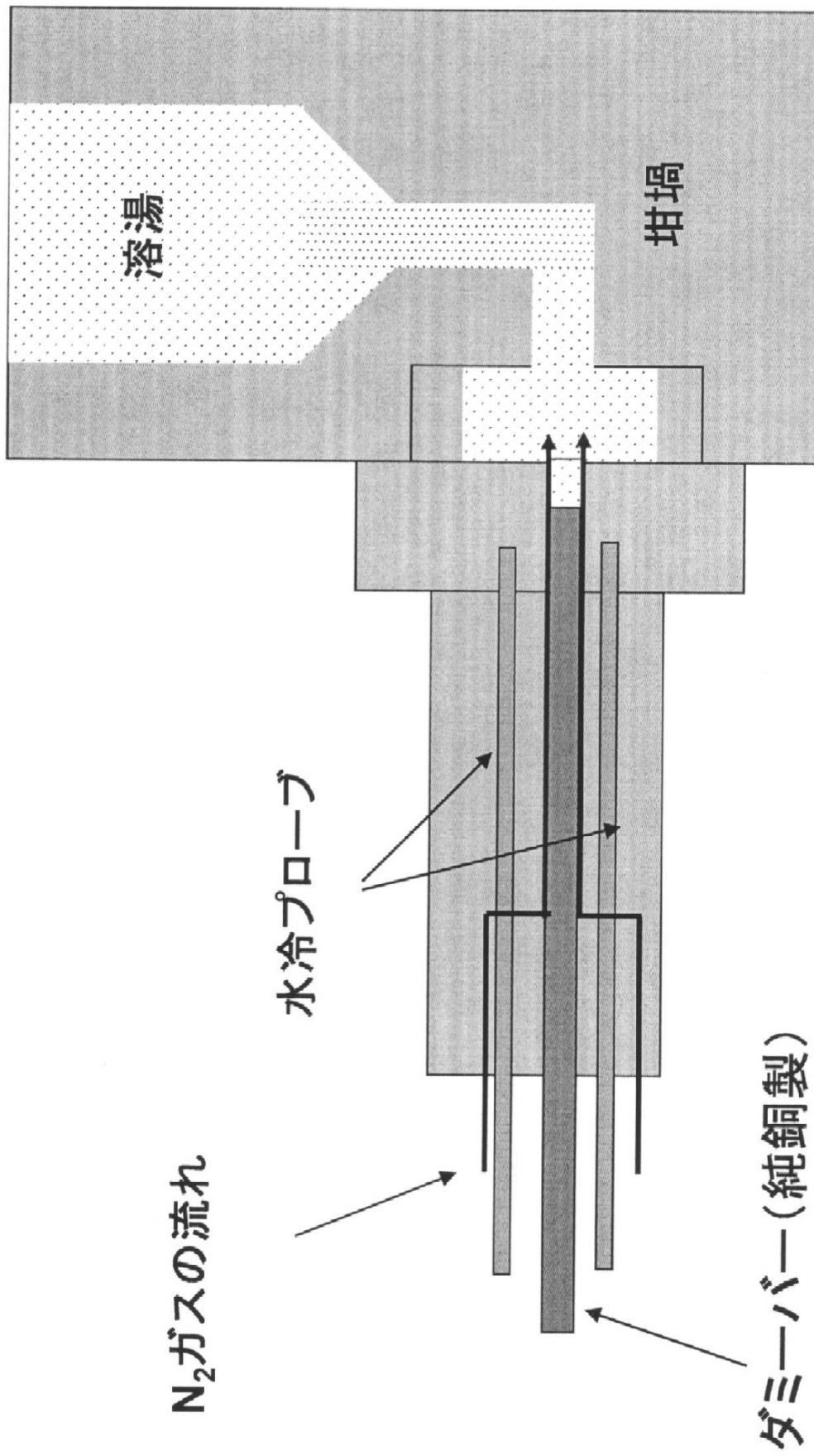
20

【産業上の利用可能性】

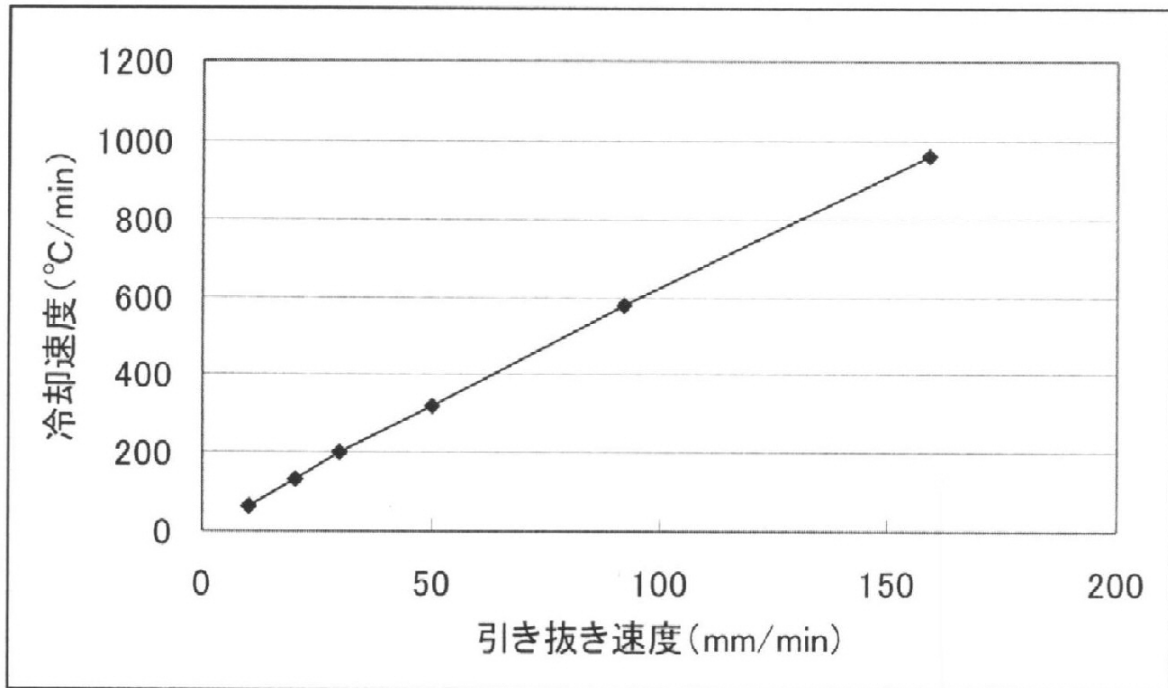
【0083】

本発明によれば、結晶粒が小さく、揃った鋳造組織を持つ Cu-Ga 合金ターゲットを用いてスパッタリングすることにより、パーティクルの発生が少なく、均質な Cu-Ga 系合金膜を得ることが可能であり、また Cu-Ga 合金ターゲットの製造コストを大きく低減できる効果を有する。このようなスパッタ膜から光吸収層及び CIGS 系太陽電池を製造することができるので、CIGS 太陽電池の変換効率低下抑制のための太陽電池に有用である。

【図 2】

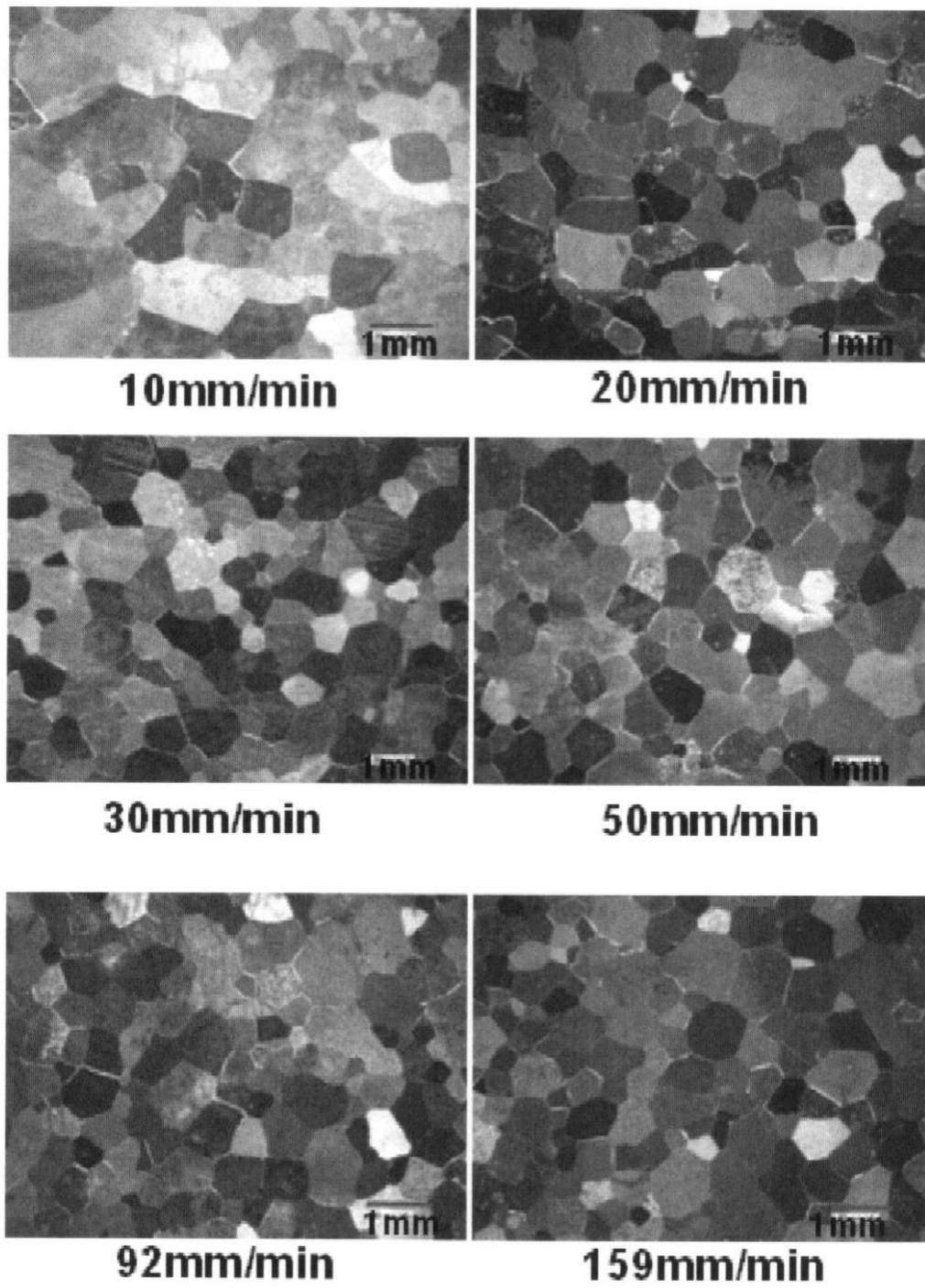


【図 3】



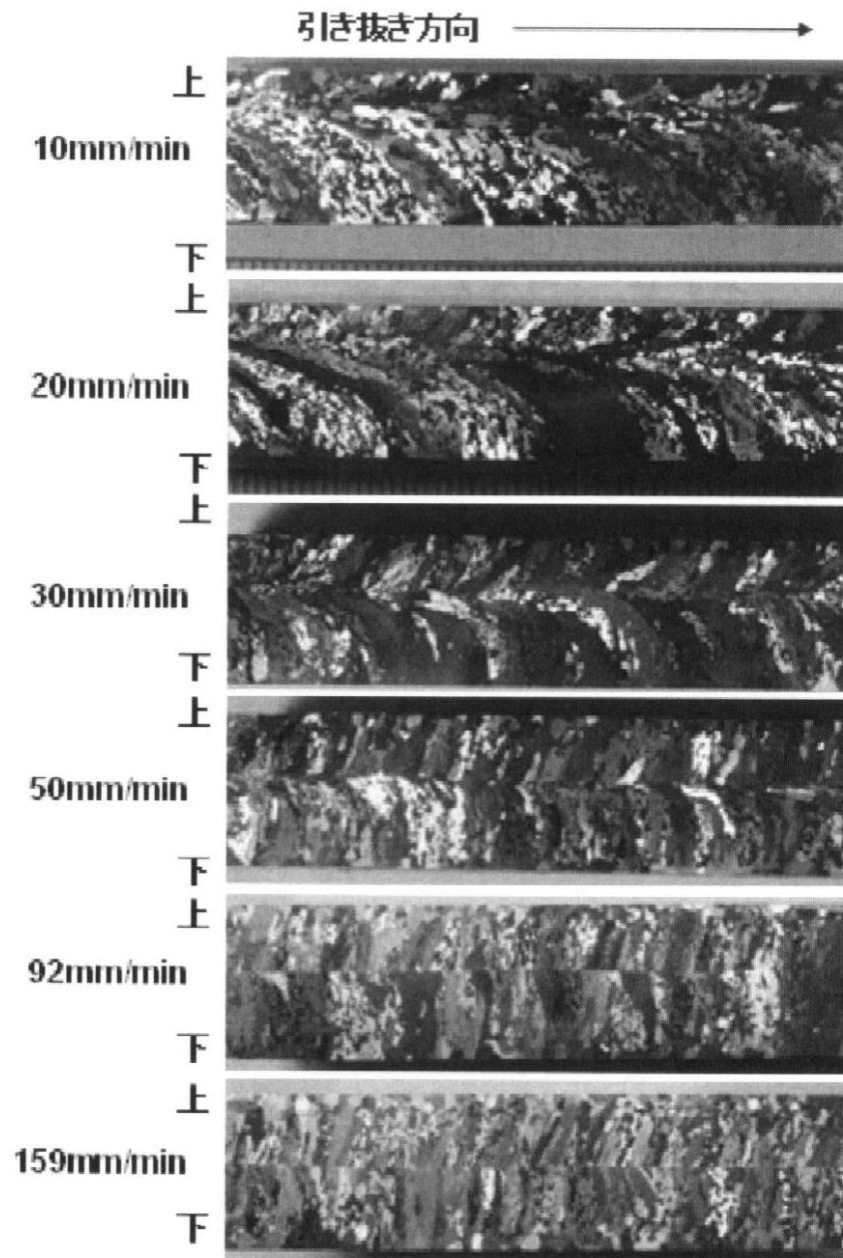
引き抜き速度と冷却速度の関係

【図 4】



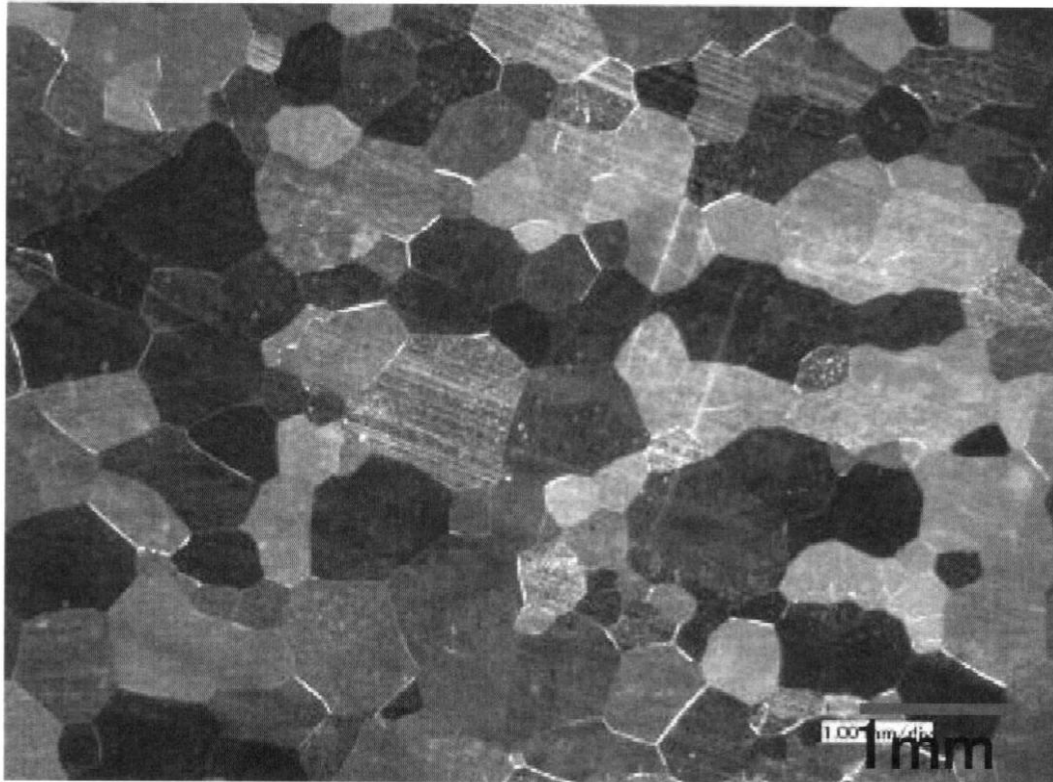
各引拔速度における表面組織

【図 5】



各引抜条件における引抜方向平行断面組織

【図 6】

表面組織

30mm/min(35at%)

【図 7】

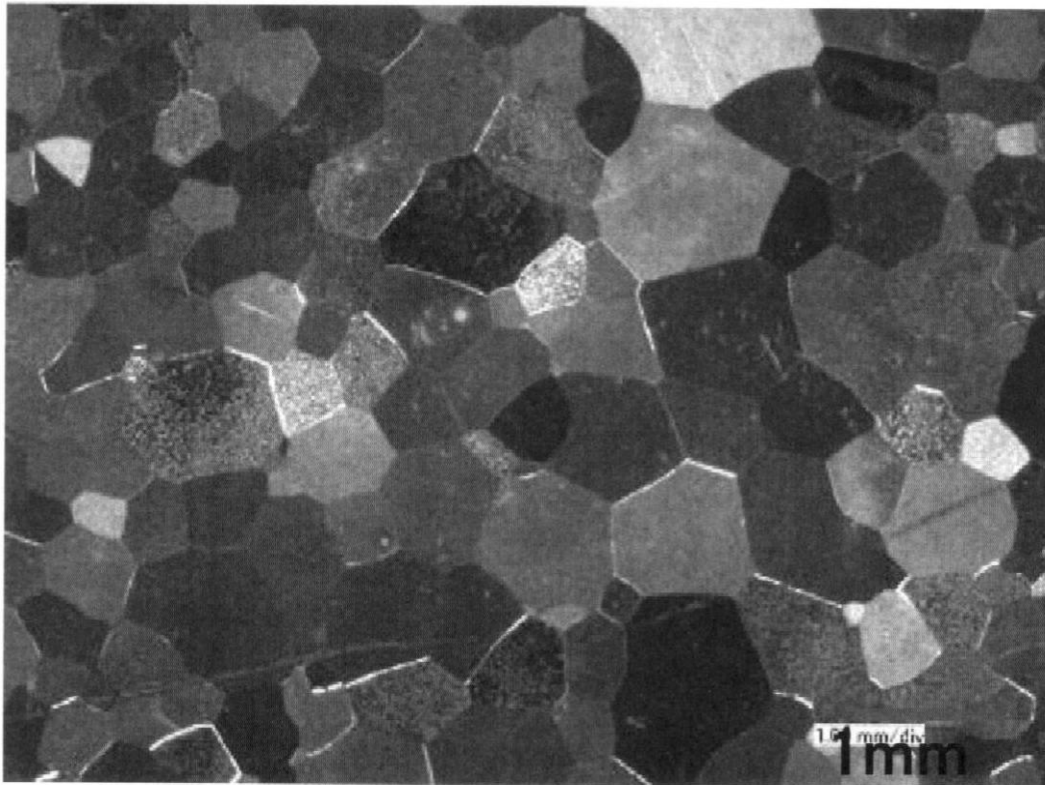
断面組織

引抜方向



30mm/min(35at%)

【図 8】

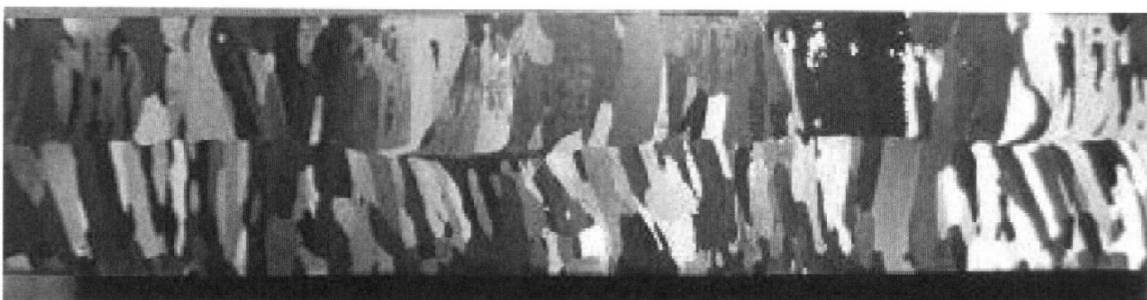
表面組織

150mm/min(35at%)

【図 9】

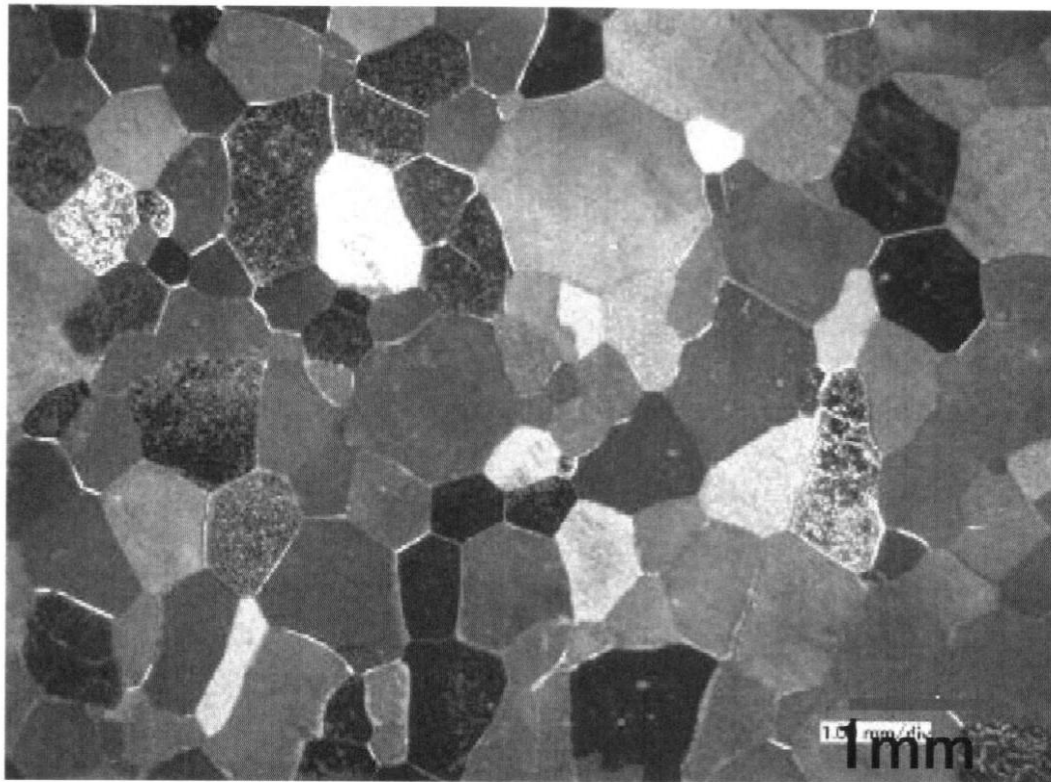
断面組織

引抜方向



150mm/min(35at%)

【図 10】

表面組織**30mm/min(40at%)**

【図 1 1】

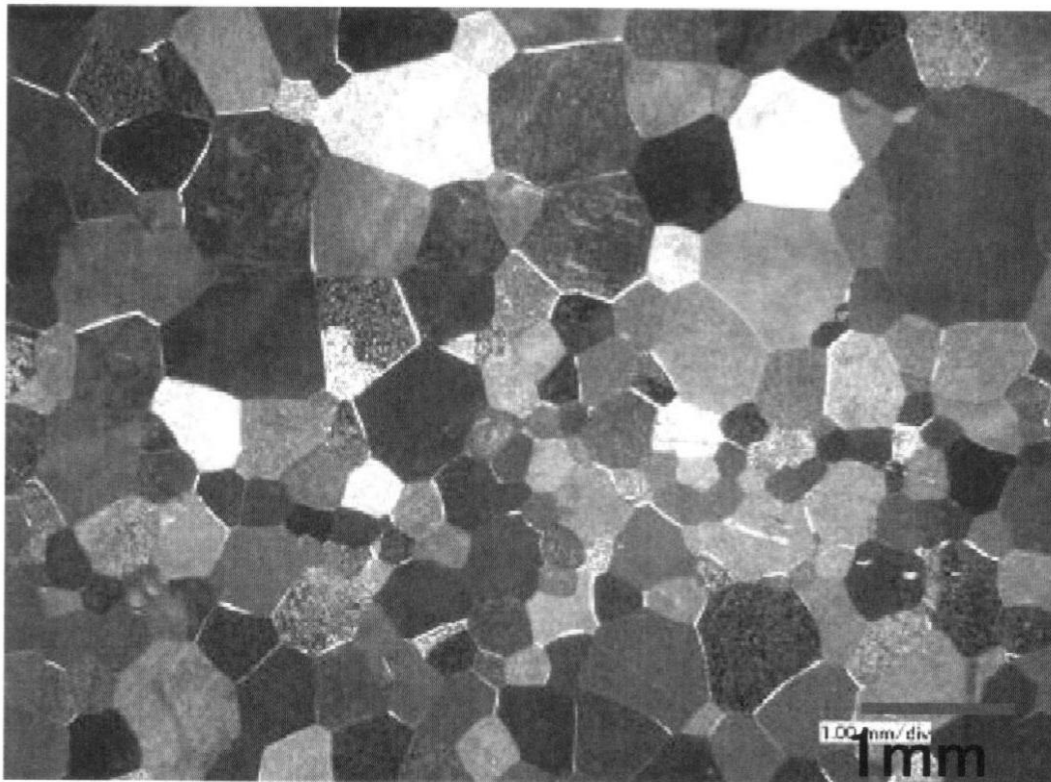
断面組織

引抜方向



30mm/min(40at%)

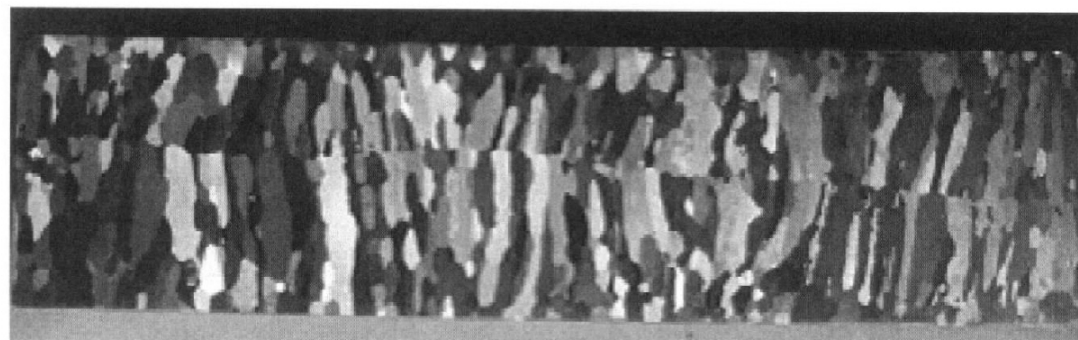
【図 1 2】

表面組織**150mm/min(40at%)**

【図 1 3】

断面組織

引抜方向

**150mm/min(40at%)**

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2010-116580 (JP, A)
特開昭62-101354 (JP, A)
特開平07-223051 (JP, A)
特開2001-162354 (JP, A)
特開2010-280944 (JP, A)
国際公開第2011/001974 (WO, A1)
特開2000-073163 (JP, A)
国際公開第2011/066375 (WO, A2)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 14/34
B22D 11/00
B22D 11/045
C22C 9/00