



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102985358 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 20

(21) 申请号 201180031772. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 06. 27

*C01B 19/00* (2006. 01)

(30) 优先权数据

*B22F 1/00* (2006. 01)

2010-147618 2010. 06. 29 JP

*B22F 9/08* (2006. 01)

*C22C 9/00* (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

*C22C 28/00* (2006. 01)

2012. 12. 26

*C23C 14/34* (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/064713 2011. 06. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02012/002337 JA 2012. 01. 05

(71) 申请人 株式会社钢臂功科研

地址 日本兵库县

申请人 兵库县

(72) 发明人 得平雅也 南部旭 柏井茂雄

福住正文

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 龚敏

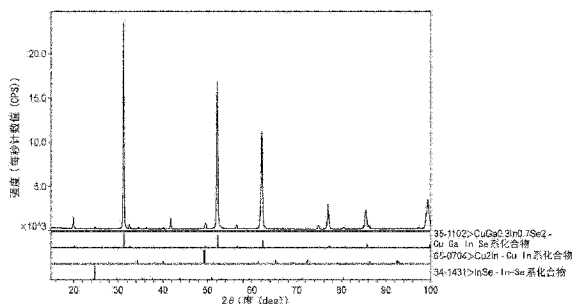
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 3 页

## (54) 发明名称

含有 Cu、In、Ga 及 Se 元素的粉末、烧结体及溅射靶、以及上述粉末的制造方法

## (57) 摘要

本发明提供一种在烧结时或加工时不会发生破损的、含有 Cu、In、Ga 及 Se 的 Cu-In-Ga-Se 系粉末、以及使用该粉末的烧结体及溅射靶。本发明涉及含有 Cu、In、Ga 及 Se 元素的粉末,其中, Cu-In-Ga-Se 系化合物和 / 或 Cu-In-Se 系化合物共计含有 60 质量%以上。本发明的粉末优选含有 20 质量%以下的 In-Se 系化合物和 / 或 20 质量%以下的 Cu-In 系化合物。



1. 一种粉末,其为含有 Cu、In、Ga 及 Se 元素的粉末,其中, Cu-In-Ga-Se 系化合物和 / 或 Cu-In-Se 系化合物共计含有 60 质量%以上。
2. 根据权利要求 1 所述的粉末,其中, 含有 20 质量%以下的 In-Se 系化合物和 / 或 20 质量%以下的 Cu-In 系化合物。
3. 根据权利要求 1 所述的粉末,其中, 设定所述粉末中的 Cu、In、Ga 及 Se 的总计量为 100 原子%时, Cu 为 20 原子%以上且 30 原子%以下; In 为 10 原子%以上且 25 原子%以下; Ga 为 0.1 原子%以上且 15 原子%以下; Se 为 40 原子%以上且 60 原子%以下。
4. 根据权利要求 2 所述的粉末,其中, 设定所述粉末中的 Cu、In、Ga 及 Se 的总计量为 100 原子%时, Cu 为 20 原子%以上且 30 原子%以下; In 为 10 原子%以上且 25 原子%以下; Ga 为 0.1 原子%以上且 15 原子%以下; Se 为 40 原子%以上且 60 原子%以下。
5. 一种粉末的制造方法,其为权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的粉末的制造方法,包括:
  - (1) 将含有 In 及 Ga 的 Cu 基合金的熔液粉化而得到含有 In、Ga 及 Cu 元素的粉末的第一工序;
  - (2) 在所述含有 In、Ga 及 Cu 元素的粉末中混合 Se 粉末而得到混合粉末的第二工序;
  - (3) 对所述混合粉末进行热处理而得到含有 Cu-In-Ga-Se 系化合物和 / 或 Cu-In-Se 系化合物的反应物的第三工序;以及
  - (4) 对在所述第三工序中得到的反应物进行粉碎而得到含有 Cu、In、Ga 及 Se 元素的粉末的第四工序。
6. 根据权利要求 5 所述的制造方法,其中, 所述 Se 粉末的平均粒径为 0.1 ~ 10  $\mu\text{m}$ 。
7. 根据权利要求 5 所述的制造方法,其中, 所述第三工序中的热处理温度为 500 $^{\circ}\text{C}$  以上且 1000 $^{\circ}\text{C}$  以下。
8. 根据权利要求 6 所述的制造方法,其中, 所述第三工序中的热处理温度为 500 $^{\circ}\text{C}$  以上且 1000 $^{\circ}\text{C}$  以下。
9. 一种烧结体,其为含有 Cu、In、Ga 及 Se 元素的烧结体,其中, Cu-In-Ga-Se 系化合物和 / 或 Cu-In-Se 系化合物共计含有 60 质量%以上。
10. 根据权利要求 9 所述的烧结体,其中, 含有 20 质量%以下的 In-Se 系化合物和 / 或 20 质量%以下的 Cu-In 系化合物。
11. 一种溅射靶,其为含有 Cu、In、Ga 及 Se 元素的溅射靶,其中, Cu-In-Ga-Se 系化合物和 / 或 Cu-In-Se 系化合物共计含有 60 质量%以上。
12. 根据权利要求 11 所述的溅射靶,其中, 含有 20 质量%以下的 In-Se 系化合物和 / 或 20 质量%以下的 Cu-In 系化合物。
13. 根据权利要求 12 所述的溅射靶,其中,

对所述溅射靶的表面,进行 0.24mm×0.24mm 范围的 EPMA 面分析时, In 含量为 36 质量%以上的 In 系化合物的面积率为 10%以下。

14. 根据权利要求 11 ~ 13 中任一项所述的溅射靶,其中,相对密度为 90%以上。

## 含有 Cu、In、Ga 及 Se 元素的粉末、烧结体及溅射靶、以及上述粉末的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及在形成太阳能电池的光吸收层中适合使用的、含有 Cu、In、Ga 及 Se 元素的粉末、烧结体及溅射靶、以及含有 Cu、In、Ga 及 Se 元素的粉末的制造方法。

### 背景技术

[0002] 在 CIGS 系薄膜太阳能电池的光吸收层的形成中,一直以来,使用层叠利用溅射形成的 Cu-Ga 膜以及 In 膜并对得到的层叠膜在含有 Se 的气体气氛中进行热处理而形成 Cu-In-Ga-Se 系化合物膜的方法(例如专利文献 1)。但是,这样的成膜方法中,需要 Cu-Ga 二元系合金和 In 的各自的成膜用成膜室和溅射靶材,而且为了在 Se 气氛中进行热处理还需要热处理炉,制造成本高。

[0003] 因此,为了有效地使 Cu-In-Ga-Se 系化合物膜成膜,进行了使用 Cu-In-Ga-Se 系化合物粉末的印刷法、使用 Cu-In-Ga-Se 系化合物的蒸镀法、及使用 Cu-In-Ga-Se 系化合物溅射靶材的溅射法的开发。但是,要用通常的粉末烧结法(例如准备 Cu、In、Ga 及 Se 的各自的粉末进行烧结的方法)或熔化铸造法来制作 Cu-In-Ga-Se 系化合物,则在 In 熔化的同时 In 与 Se 剧烈反应,有引起爆炸的危险。为了避免此类危险,例如专利文献 2 中公开了下述的方法:在 Se 中投入 Cu,制作 Cu-Se 二元系合金熔液,再在该 Cu-Se 二元系合金熔液中投入 In,制作 Cu-Se-In 三元系化合物熔液,再在得到的 Cu-Se-In 三元系化合物熔液中投入 Ga,制作 Cu-In-Ga-Se 四元系化合物熔液。但是,该方法中,当 Se 以单体的形式残存于 Cu-Se 二元系合金熔液时,也会与 In 剧烈反应等,从而可能产生爆炸,在安全性、稳定性方面还有改善的余地。另外,例如专利文献 3 中公开了下述方法:准备 Cu-Se 二元系合金粉末、Cu-In 二元系合金粉末、Cu-Ga 二元系合金粉末、Cu-In-Ga 三元系合金粉末,将它们混合并进行热压,由此制作热压体。由于该方法是通过热压混合粉末而使化合物化和烧结同时进行的方法,因此,如果考虑到化合物化时会在反应室内产生气体,则不能充分提高热压的温度(例如 140℃左右),其结果是,不能提高得到的热压体的相对密度而机械强度变得不充分,或者在热压中或热压后进行加工时产生破损的可能性非常大。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献 1:日本专利第 3249408 号公报

[0007] 专利文献 2:日本特开 2008-163367 号公报

[0008] 专利文献 3:日本特开 2009-287092 号公报

### 发明内容

[0009] 发明所要解决的技术问题

[0010] 本发明就是鉴于上述技术问题而完成的,其目的在于提供一种适合在没有爆炸等危险伴随的情况下使 CIGS 系薄膜成膜的、含有 Cu、In、Ga 及 Se 元素的粉末及其制造方法,

同时还提供一种在烧结时或加工时不会产生破损的、含有 Cu、In、Ga 及 Se 元素的粉末、以及使用该粉末的烧结体及溅射靶。

[0011] 解决问题的手段

[0012] 本发明提供以下的粉末、烧结体、溅射靶及粉末的制造方法。

[0013] [1] 一种粉末,其为含有 Cu、In、Ga 及 Se 元素的粉末,其中,

[0014] Cu-In-Ga-Se 系化合物和 / 或 Cu-In-Se 系化合物共计含有 60 质量%以上。

[0015] [2] 根据 [1] 所述的粉末,其中,含有 20 质量%以下的 In-Se 系化合物和 / 或 20 质量%以下的 Cu-In 系化合物。

[0016] [3] 根据 [1] 所述的粉末,其中,设定所述粉末中的 Cu、In、Ga 及 Se 的总计量为 100 原子%时,

[0017] Cu 为 20 原子%以上且 30 原子%以下;

[0018] In 为 10 原子%以上且 25 原子%以下;

[0019] Ga 为 0.1 原子%以上且 15 原子%以下;

[0020] Se 为 40 原子%以上且 60 原子%以下。

[0021] [4] 根据 [2] 所述的粉末,其中,设定所述粉末中的 Cu、In、Ga 及 Se 的总计量为 100 原子%时,

[0022] Cu 为 20 原子%以上且 30 原子%以下;

[0023] In 为 10 原子%以上且 25 原子%以下;

[0024] Ga 为 0.1 原子%以上且 15 原子%以下;

[0025] Se 为 40 原子%以上且 60 原子%以下。

[0026] [5] 一种粉末的制造方法,其为 [1] ~ [4] 中任一项所述的粉末的制造方法,包括:

[0027] (1) 将含有 In 及 Ga 的 Cu 基合金的熔液粉化 (atomize) 而得到含有 In、Ga 及 Cu 元素的粉末的第一工序;

[0028] (2) 在所述含有 In、Ga 及 Cu 元素的粉末中混合 Se 粉末而得到混合粉末的第二工序;

[0029] (3) 对所述混合粉末进行热处理而得到含有 Cu-In-Ga-Se 系化合物和 / 或 Cu-In-Se 系化合物的反应物的第三工序;以及

[0030] (4) 对在所述第三工序中得到的反应物进行粉碎而得到含有 Cu、In、Ga 及 Se 元素的粉末的第四工序。

[0031] [6] 根据 [5] 所述的制造方法,其中,所述 Se 粉末的平均粒径为 0.1 ~ 10  $\mu\text{m}$ 。

[0032] [7] 根据 [5] 所述的制造方法,其中,所述第三工序中的热处理温度为 500°C 以上且 1000°C 以下。

[0033] [8] 根据 [6] 所述的制造方法,其中,所述第三工序中的热处理温度为 500°C 以上且 1000°C 以下。

[0034] [9] 一种烧结体,其为含有 Cu、In、Ga 及 Se 元素的烧结体,其中,

[0035] Cu-In-Ga-Se 系化合物和 / 或 Cu-In-Se 系化合物共计含有 60 质量%以上。

[0036] [10] 根据 [9] 所述的烧结体,其中,含有 20 质量%以下的 In-Se 系化合物和 / 或 20 质量%以下的 Cu-In 系化合物。

- [0037] [11] 一种溅射靶,其为含有 Cu、In、Ga 及 Se 元素的溅射靶,其中,
- [0038] Cu-In-Ga-Se 系化合物和 / 或 Cu-In-Se 系化合物共计含有 60 质量%以上。
- [0039] [12] 根据 [11] 所述的溅射靶,其中,
- [0040] 含有 20 质量%以下的 In-Se 系化合物和 / 或 20 质量%以下的 Cu-In 系化合物。
- [0041] [13] 根据 [12] 所述的溅射靶,其中,
- [0042] 对所述溅射靶的表面,进行 0.24mm×0.24mm 范围的 EPMA 面分析 (mapping analysis) 时,In 含量为 36 质量%以上的 In 系化合物的面积率为 10%以下。
- [0043] [14] 根据 [11] ~ [13] 中任一项所述的溅射靶,其中,相对密度为 90%以上。
- [0044] 发明效果
- [0045] 根据本发明的制造方法,可在没有爆炸等危险伴随的情况下制造含有 Cu、In、Ga 及 Se 元素的粉末。另外,本发明的粉末可恰当地调整粉末中含有的化合物相,因此使用该粉末的烧结体及溅射靶可减少烧结时或加工过程中的破损。

#### 附图说明

- [0046] 图 1 为表示后述的实施例 (实验例 1) 的 Cu-In-Ga-Se 系粉末的 X 射线衍射结果的图。
- [0047] 图 2 的 (a) ~ (f) 为表示后述的实施例 (实验例 1) 的 Cu-In-Ga-Se 系溅射靶的 EMPA 面分析结果的图。
- [0048] 图 3 为表示后述的实施例 (实验例 6) 的 Cu-In-Ga-Se 系粉末的 X 射线衍射结果的图。

#### 具体实施方式

[0049] 本发明人等为了在不使 In 和 Se 发生发热反应而引发爆炸的情况下制作含有 Cu、In、Ga 及 Se 的粉末,进行了反复的探讨。结果发现:利用粉化法预先制作含有 Cu、In 以及 Ga 元素的三元系粉末 (以下,称为“Cu-In-Ga 系粉末”)而在粉末内掺入 In 相,再对该 Cu-In-Ga 系粉末和 Se 粉末进行热处理,则可减小 In 与 Se 的接触面积,从而可抑制由直接接触而引起的急剧发热反应,使反应缓慢进行,其结果是能够安全地得到含有 Cu、In、Ga 及 Se 元素的反应物,通过对该反应物进行粉碎,可得到含有 Cu、In、Ga 及 Se 的粉末。另外,还明确利用本发明的制造方法得到的粉末可减少烧结时或加工过程中的破损。以下,对本发明的制造方法及粉末进行依次说明。

[0050] 本发明的制造方法包括以下四个工序。

[0051] 第一工序

[0052] 第一工序中,将含有 In 及 Ga 的 Cu 基合金 (含有 In 及 Ga 且余部为 Cu 及不可避免的杂质 (例如 C (碳)、N (氮)、O (氧)) 的合金) 加热到其熔点以上 (约 900 ~ 1200°C), 制成熔液,使该熔液从喷嘴流下,从周围向熔液吹送气体 (例如氮气等不活泼气体) 进行使其微粒化的粉化。通过上述方式进行气体粉化,由此可得到以半熔化状态→半凝固状态→固相状态急速冷却而成的 Cu-In-Ga 系粉末。若在第一工序中得到的 Cu-In-Ga 系粉末的平均粒径 (得到的全部微粒的球当量直径的中直径) 在 200 μm 以下,则可使粉末内的晶体组织微细化,其结果是,可使溅射靶的平均晶体粒径更小而提高强度,因而优选。进而,为了减

少在接下来的第二工序中与 Se 粉末的混合不均、且将构成最终得到的含有 Cu、In、Ga 及 Se 元素的粉末（以下，称为“Cu-In-Ga-Se 系粉末”）的化合物相调整为预期的化合物相，更优选 Cu-In-Ga 系粉末的平均粒径为 1 ~ 50  $\mu\text{m}$ 。为此，优选将粉化后的粉（atomized powder）通过粉碎或者过筛等方式使粒径变细以达到上述范围（1 ~ 50  $\mu\text{m}$ ）。为了使 Cu-In-Ga 系粉末的平均粒径按照上述的方式调整在 200m 以下，例如只要适当将所述 Cu 基合金的熔化温度调整为 900°C 左右、将气体压力调整为 50kg/cm<sup>2</sup> 左右、将喷嘴直径为  $\phi$ 2.0mm 左右即可。所述 Cu-In-Ga 系粉末除了含有 Cu-In-Ga 化合物之外，还含有 In 单体。另外，Cu-In-Ga 系粉末的组成，例如只要按照相对于 Cu、In 及 Ga 的总计量，Cu 为 40 ~ 60 原子%、In 为 30 ~ 50 原子%、Ga 为 0.2 ~ 20 原子%的方式适当调整 Cu 基合金的组成即可。

#### [0053] 第二工序

[0054] 第二工序中，混合第一工序中得到的所述 Cu-In-Ga 系粉末和 Se 系粉末而得到混合粉末。Se 系粉末的混合比率优选为以原子比计相对于 Cu-In-Ga 系粉末中的 Cu、In、Ga 元素的总计量为等量以上的比例，最终得到的 Cu-In-Ga-Se 系粉末的组成按照后述的方式进行适当调整即可。为了减少与 Cu-In-Ga 系粉末的混合不均、且将构成最终得到的 Cu-In-Ga-Se 系粉末的化合物相调整为预期的化合物相，所述 Se 系粉末优选为 0.1 ~ 10  $\mu\text{m}$ ，更优选为 0.1 ~ 5  $\mu\text{m}$ 。第二工序中使用的混合机优选混合不均少的混合机，可使用例如 V 型混合机。混合时间通常为 15 分钟 ~ 2 小时。

#### [0055] 第三工序

[0056] 第三工序中，对所述第二工序中得到的混合粉末进行热处理而使其反应，得到含有 Cu-In-Ga-Se 系化合物和 / 或 Cu-In-Se 系化合物的反应物（以下，称为“Cu-In-Ga-Se 系反应物”）。热处理例如可使用管式电炉（electric tube furnace）在 Ar 等不活泼气体气氛下进行。热处理的加热模式优选为：在 400°C 以下的温度下保持 30 分钟以上后，以升温速度 0.1 ~ 5°C /min 升温至 500 ~ 1000°C，在该温度范围下保持 10 ~ 240 分钟（以下，将 500 ~ 1000°C 范围内的保持温度称为“热处理温度”）。通过上述的加热模式进行热处理，特别是将热处理温度设定为 500 ~ 1000°C，可得到具有预期化合物相的 Cu-In-Ga-Se 系粉末，因而优选。热处理温度更优选为 700°C 以上，进一步优选为 800°C 以上（特别优选为 900°C 以上）。另外，若在调整上述热处理温度的基础上在 400°C 以下的温度下保持 1 小时以上，则可增加在 Cu-In-Ga-Se 系反应物中所占的 Cu-In-Ga-Se 系化合物的比率，其结果是，可增加在对所述反应物粉碎而得到的 Cu-In-Ga-Se 系粉末中所占的 Cu-In-Ga-Se 系化合物和 / 或 Cu-In-Se 系化合物的总计量，因而优选。

#### [0057] 第四工序

[0058] 第四工序中，将所述第三工序中得到的 Cu-In-Ga-Se 系反应物进行粉碎而得到 Cu-In-Ga-Se 系粉末。粉碎可使用例如球磨机，粉碎 30 分钟 ~ 5 小时左右，由此可得到 500  $\mu\text{m}$  以下的 Cu-In-Ga-Se 系粉末。从提高烧结体的相对密度的观点出发，Cu-In-Ga-Se 系粉末的平均粒径的下限值没有特别的限定，越细越好。

[0059] 接着，对利用上述制造工序得到的本发明的 Cu-In-Ga-Se 系粉末进行说明。

[0060] 本发明的 Cu-In-Ga-Se 系粉末中，Cu-In-Ga-Se 系化合物（四元系化合物）和 / 或 Cu-In-Se 系化合物（三元系化合物）共计含有 60 质量%以上。因此，所述四元系化合物和 / 或三元系化合物，详细而言，可以仅仅由四元系化合物构成，也可还含有三元系化合

物,或者还可以仅仅由三元系化合物构成。Cu-In-Ga-Se 系化合物以及 Cu-In-Se 系化合物为熔点高的化合物(约 950 ~ 1050℃左右),通过使粉末中含有 60 质量%以上的上述化合物,可抑制烧结时的熔出,可制作破损难以发生的烧结体及溅射靶。上述化合物的总计量优选为 70 质量%以上,更优选为 90 质量%以上,进一步优选为 95 质量%以上(特别优选为 98 质量%以上)。作为 Cu-In-Se 系化合物,可以举出例如  $\text{CuInSe}_2$ 、 $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$  等,作为 Cu-In-Ga-Se 系化合物,可以举出用 Ga 取代了所述 Cu-In-Se 三元系化合物中的 In 的一部分而成的化合物,例如  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ (其中,  $0 < x < 1$ )。

[0061] 本发明的 Cu-In-Ga-Se 系粉末可以含有 20 质量%以下的 In-Se 系化合物和 / 或 20 质量%以下的 Cu-In 系化合物(均为二元系化合物)。通过含有 In-Se 系化合物和 / 或 Cu-In 系化合物而制作 Cu-In-Ga-Se 系化合物和 / 或 Cu-In-Se 系化合物的混合组织,可进一步提高烧结性。为了有效地发挥上述效果,In-Se 系化合物以及 Cu-In 系化合物均优选为 1 质量%以上,更优选为 5 质量%以上。另一方面,如果过多地含有上述化合物,反而有可能使烧结性变差。因此,In-Se 系化合物以及 Cu-In 系化合物均优选为 20 质量%以下,更优选为 15 质量%以下,进一步优选为 10 质量%以下。作为 In-Se 系化合物,可以举出  $\text{InSe}$ 、 $\text{In}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{In}_6\text{Se}_7$  等,另外,作为 Cu-In 系化合物,可以举出  $\text{Cu}_2\text{In}$ 、 $\text{Cu}_4\text{In}$ 、 $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  等。

[0062] 为了使本发明的 Cu-In-Ga-Se 系粉末含有上述那样的预期的化合物相、且确保由该粉末得到的太阳能电池薄膜的性能,优选调整粉末中的 Cu、In、Ga、Se 的含量。即,在设定粉末中的 Cu、In、Ga、Se 元素的总计量为 100 原子%时,各个元素的含量优选:Cu 为 20 原子%以上且 30 原子%以下,In 为 10 原子%以上且 25 原子%以下,Ga 为 0.1 原子%以上且 15 原子%以下,Se 为 40 原子%以上且 60 原子%以下。上述 Cu、In、Ga 及 Se 的各自的含量更优选:Cu 为 23 ~ 27 原子%,In 为 18 ~ 22 原子%,Ga 为 3 ~ 7 原子%,Se 为 45 ~ 55 原子%。

[0063] 本发明的 Cu-In-Ga-Se 系粉末也可含有上述化合物之外的二元系化合物,例如 Cu-Ga 化合物、Cu-Se 化合物。另外,也可含有 Cu、In、Ga 或 Se 的单体,但从提高烧结性的观点出发,特别优选不含有单体形式的低熔点的 In、Ga 及 Se。

[0064] 通过对上述本发明的 Cu-In-Ga-Se 系粉末进行烧结,可以得到含有 Cu、In、Ga 及 Se 元素的烧结体(以下,称为“Cu-In-Ga-Se 系烧结体”。),进而,通过对 Cu-In-Ga-Se 系烧结体进行机械加工,可得到含有本发明的 Cu、In、Ga 及 Se 的溅射靶(以下,称为“Cu-In-Ga-Se 系溅射靶”)。机械加工方法可应用在溅射靶的制作中常用的方法。烧结方法可采用公知的方法,例如可使用热压法。热压条件,例如采用在 10MPa 以上的压力下以 400 ~ 600℃的温度进行 15 分钟 ~ 2 小时的条件即可。

[0065] 通过上述方式得到的本发明的 Cu-In-Ga-Se 系烧结体以及 Cu-In-Ga-Se 系溅射靶与上述的 Cu-In-Ga-Se 系粉末具有同样的化合物的种类及其含量。其原因在于,本发明的烧结体及溅射靶如上所述优选在 400 ~ 600℃的温度下进行烧结,在上述那样的温度范围下进行烧结,对化合物的种类和含量几乎没有影响。因此,若已测定本发明的粉末中的化合物的种类和含量,则烧结体及溅射靶的化合物的种类和含量可直接采用粉末的测定结果。即,本发明的烧结体以及溅射靶中,Cu-In-Ga-Se 系化合物和 / 或 Cu-In-Se 系化合物共含有 60 质量%以上。另外,所述烧结体以及溅射靶均优选含有 20 质量%以下的 InSe 系化合物和 / 或 20 质量%以下的 CuIn 系化合物。作为上述化合物的优选含量,与上述粉末的



情况相同。

[0066] 另外,对于本发明的 Cu-In-Ga-Se 系溅射靶而言,对其表面的 0.24mm×0.24mm 的范围进行 EPMA 面分析时,In 含量为 36 质量%以上的 In 系化合物的面积率优选为 10%以下。EPMA 面分析具有在把握偏析的宏观的同时将结果数值化的优点。所述 In 系化合物是指至少含有 In 的化合物,不包括 In 单体。具体而言,是指含有 Cu、Ga 及 Se 中的至少一种和 In 的化合物。In 含量高达 36 质量%以上的 In 系化合物与烧结时的破损密切相关,所述 In 系化合物过多存在时,烧结性差,成为烧结时或加工时破损的原因。因此,In 含量为 36 质量%以上的 In 系化合物的面积率优选为 10%以下,更优选为 8%以下,进一步优选为 5%以下。

[0067] 进而,本发明的溅射靶优选相对密度为 90%以上。通过使相对密度为 90%以上,可进一步提高溅射靶的强度,可抑制烧结时或加工时的破损。溅射靶的相对密度更优选为 95%以上,进一步优选为 98%以上,通过提高热处理温度(更优选为 700℃以上,进一步优选为 800℃以上,特别优选为 900℃以上),可减少热压时的熔出,还可提高热压温度。其结果是,可提高相对密度。如后述的实施例中说明的那样,相对密度为利用阿基米德法测定的密度。

[0068] 实施例

[0069] 以下,列举实施例对本发明进一步具体说明。本发明不受以下的实施例的限制,当然可以在适合后述主旨的范围内进行适当的变更来实施,这些变更均包含在本发明的技术范围内。

[0070] 实验例 1

[0071] 将 In 为 40 原子%、Ga 为 10 原子%、余部为 Cu 以及不可避免的杂质的 Cu-In-Ga 合金熔液在感应熔化炉中加热到 1000℃后,将该熔液从设置于感应熔化炉下部的喷嘴中流出,向流出的熔液吹送氮气进行气体粉化,制作 Cu-In-Ga 系粉末,进行粉碎。此时,Cu-In-Ga 系粉末的平均粒径为 45 μm。另外,Cu-In-Ga 系粉末含有 Cu-In-Ga 化合物相、In 相。

[0072] 接着,准备以原子比计与 Cu、In 以及 Ga 的总计量等量的 Se 粉末(平均粒径:2 μm),用 V 型混合机将所述 Cu-In-Ga 系粉末和该 Se 系粉末混合,得到混合粉末,将该混合粉末在 300℃下保持 120 分钟后,以 5℃/min 的升温速度升温至 800℃,在 800℃(热处理温度)下保持 30 分钟而使其反应,由此得到 Cu-In-Ga-Se 系反应物。将得到的 Cu-In-Ga-Se 系反应物用球磨机粉碎 30 分钟,制成平均粒径为 150 μm 的 Cu-In-Ga-Se 系粉末。得到的粉末中的 Cu、In、Ga、Se 元素的含量,在将上述元素的总计量设定为 100 原子%时,Cu 为 25 原子%,In 为 20 原子%、Ga 为 5 原子%、Se 为 50 原子%。将该 Cu-In-Ga-Se 系粉末在 550℃、50MPa 的条件下进行热压、烧结,得到 Cu-In-Ga-Se 系烧结体(φ110mm×t10mm)。对 Cu-In-Ga-Se 系烧结体进行机械加工而制成 φ102mm×t8mm 的溅射靶。

[0073] 实验例 2

[0074] 除了将实验例 1 的热处理温度设定在 500℃且将热压条件设定为 500℃、60MPa 以外,与实验例 1 同样地制作 Cu-In-Ga 系粉末、烧结体以及溅射靶,作为实验例 2。

[0075] 实验例 3 ~ 5

[0076] 除了将实验例 1 的热处理温度分别设定为 600℃、700℃、900℃以外,与实验例 1 同

样地制作 Cu-In-Ga-Se 系粉末、烧结体以及溅射靶,分别作为实验例 3 ~ 5。

[0077] 实验例 6 ~ 7

[0078] 除了将实验例 1 的热处理温度分别设定为 300℃、400℃以外,与实验例 1 同样地制作 Cu-In-Ga-Se 系粉末,分别作为实验例 6、7。

[0079] 对上述实验例 1 ~ 7 按照以下的方法进行评价。

[0080] (1) 化合物相的鉴定

[0081] 对于实验例 1 ~ 7 中得到的 Cu-In-Ga-Se 系粉末,使用 X 射线衍射装置 (Rigaku 公司制、RINT1500) 进行晶体结构解析,然后,使用扫描型电子显微镜 (日本 FEI 公司制、Quanta200FEG) 进行 EDS 分析 (能量分散型 X 射线分析),从而进行了所述粉末的鉴定。X 射线衍射的测定条件如下所述。

[0082] 扫描速度 :2° /min

[0083] 取样幅度 :0.02°

[0084] 靶输出 :40kV、200mA

[0085] 测定范围 (2θ) :15° ~ 100°

[0086] (2) 化合物相的定量

[0087] 使用与上述相同的 X 射线衍射装置,利用参照强度比 (ReferenceIntensity Ratios :RIR 法) 进行定量。

[0088] (3) 烧结性的评价

[0089] 关于实验例 1 ~ 7 中得到的烧结体,将没有发现热压时的熔出及端部破损的情况评价为烧结性非常优良 (◎)。另外,将虽然没有发现熔出但端部略有破损 (通过加工可除去) 的情况评价为烧结性良好 (○),将发现熔出的情况评价为不良 (×)。

[0090] (4) 相对密度的测定

[0091] 通过阿基米德法算出实验例 1 ~ 5 中得到的 Cu-In-Ga-Se 系溅射靶的相对密度。

[0092] (5) In 系化合物相的测定

[0093] 针对实验例 1 ~ 5 中得到的 Cu-In-Ga-Se 系溅射靶表面的任意的 0.24mm×0.24mm,进行构成元素 (Cu、In、Ga 及 Se) 的 EPMA 面分析,对各元素的含量以及面积率进行测定,算出含有 36 质量%以上 In 的 In 系化合物的面积率的总和。予以说明,EPMA 面分析的条件如下所述。

[0094] 加速电压 :15kV

[0095] 照射电流 :5.020×10<sup>-8</sup>A

[0096] 电子束直径 :1 μm (最小)

[0097] 测定时间 (每 1 点) :100ms

[0098] 点数 (X 轴 ×Y 轴) :480×480

[0099] 间隔 :X 轴 0.5 μm、Y 轴 0.5 μm

[0100] 将上述 (1) ~ (5) 的测定结果示于表 1,将实验例 1 的粉末的 X 射线衍射结果示于图 1,将实验例 1 的溅射靶的 EPMA 面分析结果示于图 2 的 (a) ~ (f),将实验例 6 的粉末的 X 射线衍射结果示于图 3。

[0101] 【表 1】

[0102]

实验例 No.	热处理 温度 (°C)	化合物的比例 (质量)				相对 密度 (%)	烧结性	In相化合物的 面积率 ※1 (%)
		Cu(In <sub>1-x</sub> Ga <sub>x</sub> )Se <sub>2</sub> CuInSe <sub>2</sub> 化合物	Cu-In系 化合物	In-Se系 化合物	其它			
1	800	97	1	2	<1	98	◎	2
2	500	74	10	16	<1	91	○	9
3	600	74	11	15	<1	93	○	8
4	700	92	2	6	<1	95	◎	4
5	900	98	1	1	<1	99	◎	1
6	300	27	8	8	57	-	×	-
7	400	42	4	9	45	-	×	-

[0103] ※1 表示进行溅射靶的 EPMA 面分析时,

[0104] In 含量为 36 质量%以上的 In 系化合物相的面积率。

[0105] 根据实验例 1 ~ 5 中的粉末的制造方法,可在没有引发爆炸等的情况下安全地制作 Cu-In-Ga-Se 系粉末。另外,热处理温度为 500 ~ 1000°C 的范围的实验例 1 ~ 5 中,Cu-In-Ga-Se 系化合物和 / 或 Cu-In-Se 系化合物含有 60 质量%以上,因此烧结性良好。特别是,在热处理温度高且四元系以及三元系的化合物的比例高的实验例 1、4、5 中,烧结性得到了提高,相对密度较高。另外,从图 1 可知,实验例 1 的粉末含有 CuGa<sub>0.3</sub>In<sub>0.7</sub>Se<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>In、InSe,从图 2 的 (a) ~ (f) 可知,实验例 1 的溅射靶中,In 含量高达 36 质量%以上的 In 系化合物的面积率小 (2%)。

[0106] 另一方面,实验例 6、7 中,将得到的粉末按照与实验例 1 同样的方法进行烧结,尝试了进行烧结体的制作,但是烧结过程中发生了熔出,因此,不能制作烧结体。图 3 显示在实验例 6 的粉末中较多地残存有 Se 及 In 的单体。这是由于实验例 6 中热处理温度低达 300°C,因此 Se 以及 In 残存,熔点低的上述元素在烧结时熔出,因此不能制作烧结体。

[0107] 参照具体且特定的实施方式对本发明进行了说明,但本领域技术人员都明白,在不脱离本发明的精神和范围的情况下可进行各种各样的变更或修改。

[0108] 本申请以 2010 年 6 月 29 日申请的日本专利申请 2010-147618 为基础,该申请的内容均可以作为参照而援引于此。

[0109] 产业上的可利用性

[0110] 根据本发明的制造方法,可在没有爆炸等危险伴随的情况下制造含有 Cu、In、Ga 及 Se 元素的粉末。另外,本发明的粉末可适当地调整粉末中含有的化合物相,因此,使用该粉末的烧结体及溅射靶可减少烧结时或加工过程中的破损。

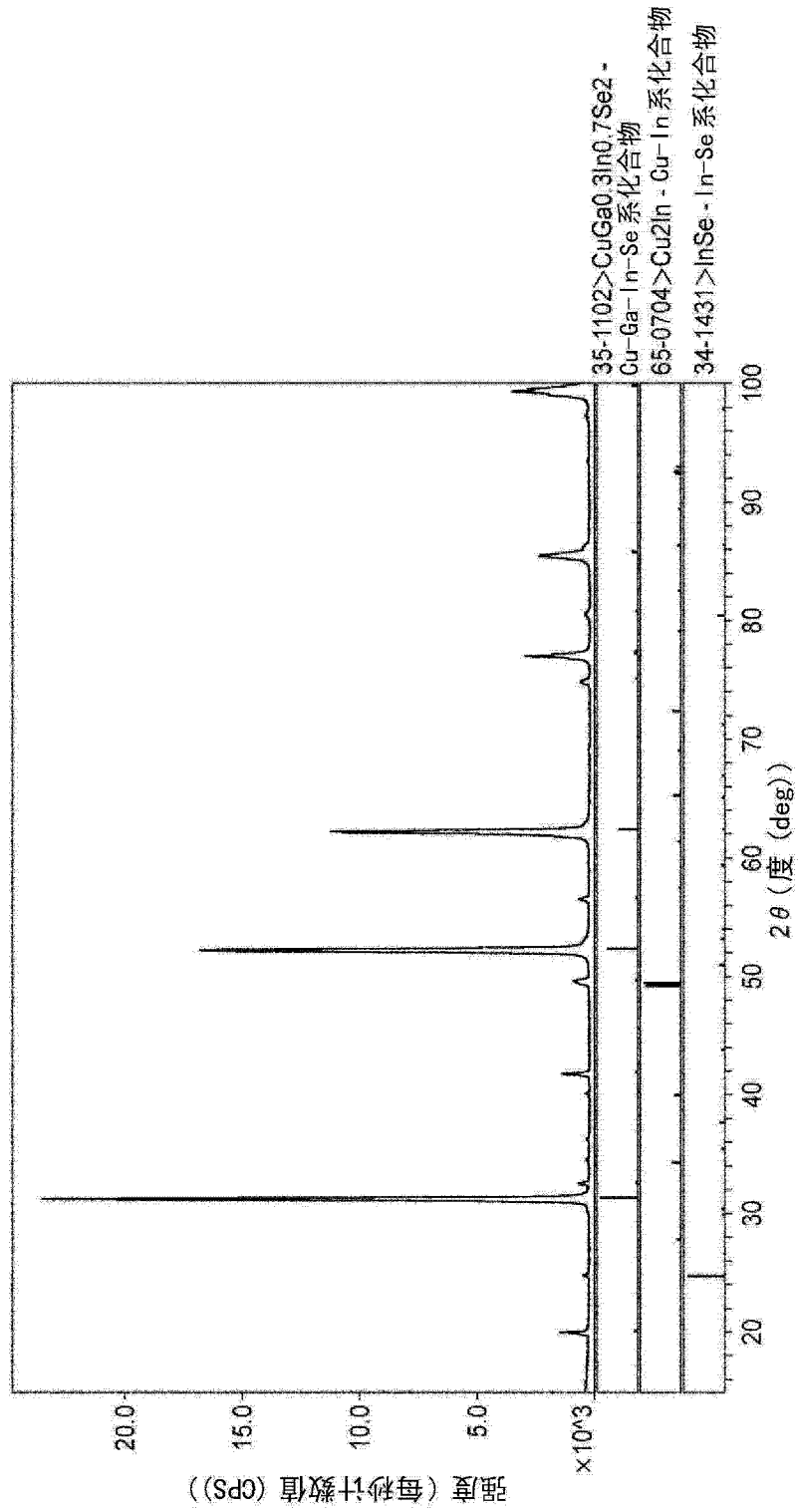


图 1

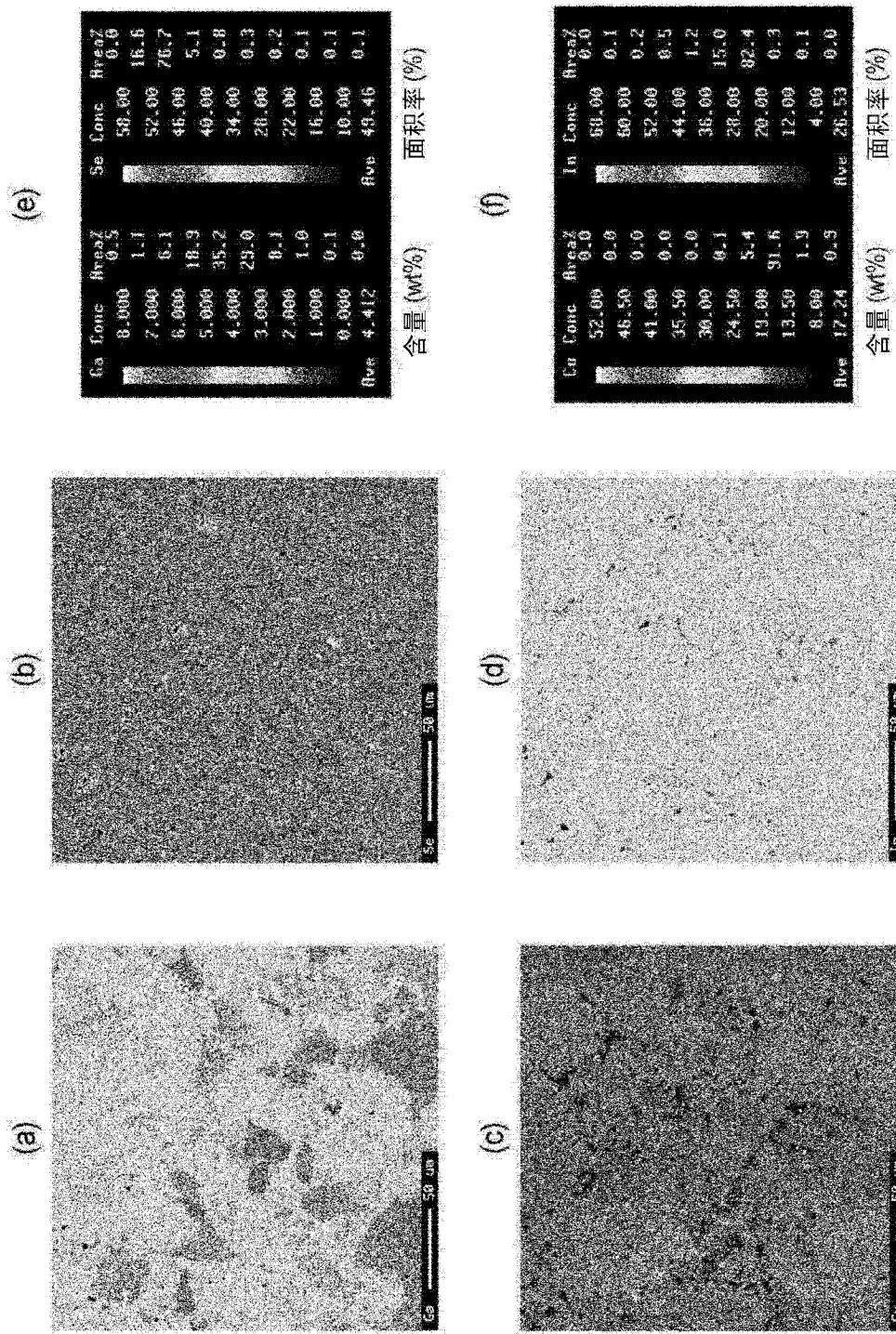


图 2

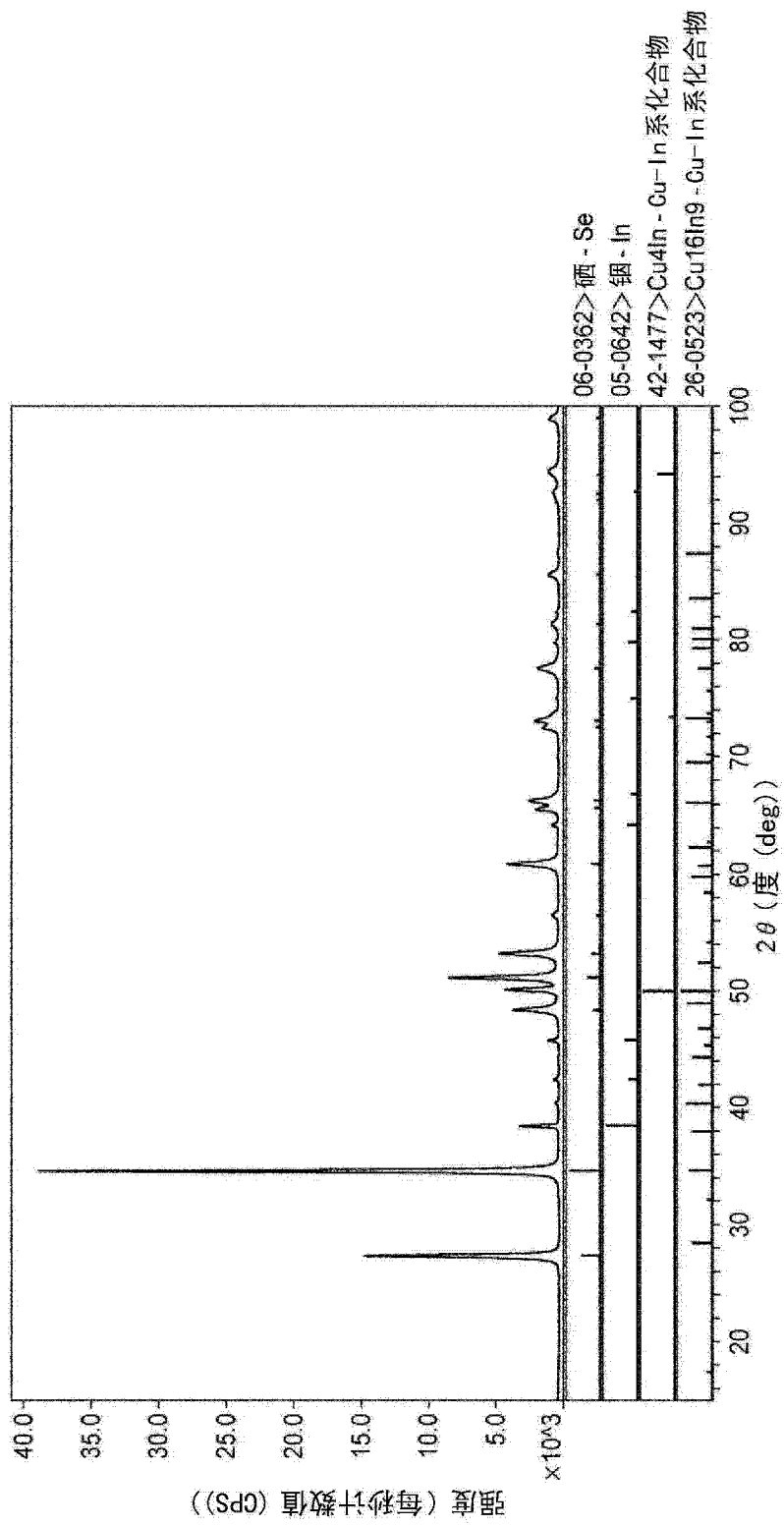


图 3