

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5622012号  
(P5622012)

(45) 発行日 平成26年11月12日(2014.11.12)

(24) 登録日 平成26年10月3日(2014.10.3)

(51) Int.Cl.	F I	
<b>C 2 3 C</b> 14/34 (2006.01)	C 2 3 C	14/34 A
<b>C 2 2 C</b> 9/00 (2006.01)	C 2 3 C	14/34 B
<b>C 2 2 C</b> 1/02 (2006.01)	C 2 2 C	9/00
<b>B 2 2 D</b> 13/02 (2006.01)	C 2 2 C	1/02 5 0 3 B
<b>B 2 2 D</b> 11/00 (2006.01)	B 2 2 D	13/02 5 0 1 A
請求項の数 9 (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2013-240056 (P2013-240056)	(73) 特許権者	000006264
(22) 出願日	平成25年11月20日(2013.11.20)		三菱マテリアル株式会社
(65) 公開番号	特開2014-208877 (P2014-208877A)		東京都千代田区大手町一丁目3番2号
(43) 公開日	平成26年11月6日(2014.11.6)	(74) 代理人	100139240
審査請求日	平成26年7月16日(2014.7.16)		弁理士 影山 秀一
(31) 優先権主張番号	特願2013-71195 (P2013-71195)	(74) 代理人	100119921
(32) 優先日	平成25年3月29日(2013.3.29)		弁理士 三宅 正之
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100113826
早期審査対象出願			弁理士 倉地 保幸
		(74) 代理人	100076679
			弁理士 富田 和夫
		(72) 発明者	加藤 慎司
			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
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 円筒型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 : 15 ~ 35 原子% 含有した Cu 合金であり、  
前記 Cu 合金における結晶粒に係る長軸と短軸の比の平均値が、2.0 以下であることを特徴とする鑄造により形成された円筒型スパッタリングターゲット。

【請求項2】

ターゲット厚さが、3 mm 以上であることを特徴とする請求項1に記載の円筒型スパッタリングターゲット。

【請求項3】

前記結晶粒は、スパッタ面から投影した時の結晶粒の平均円相当径が5 mm 以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の円筒型スパッタリングターゲット。

【請求項4】

前記 Cu 合金中の酸素濃度が、50 質量 ppm 以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の円筒型スパッタリングターゲット。

【請求項5】

スパッタ部分の Ga 濃度の最大値と最小値の差が2.0 原子% 以内であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の円筒型スパッタリングターゲット。

【請求項6】

前記鑄造は、遠心鑄造法であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の円筒型スパッタリングターゲット。

**【請求項 7】**

前記鑄造は、連続鑄造法であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の円筒型スパッタリングターゲット。

**【請求項 8】**

請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載された円筒型スパッタリングターゲットを製造する方法であって、

Ga : 15 ~ 35 原子%含有したCu合金の溶湯にかかる遠心力が重力の50 ~ 150 倍である遠心鑄造法を用いたことを特徴とする円筒型スパッタリングターゲットの製造方法。

**【請求項 9】**

請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載された円筒型スパッタリングターゲットを製造する方法であって、

Ga : 15 ~ 35 原子%含有したCu合金の溶湯を、冷却された円筒型の鑄型に注湯し、引抜き速度：10 mm/min以上で連続鑄造することを特徴とする円筒型スパッタリングターゲットの製造方法。

10

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、化合物半導体の光吸収層の成膜に用いられるCu-Ga合金スパッタリングターゲットに関し、割れの低減を図ったCu-Ga合金による円筒型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、化合物半導体による薄膜太陽電池が実用化されている。この薄膜太陽電池においては、一般に、ソーダライムガラス基板の上にプラス電極となるMo電極層が形成され、このMo電極層の上に、Cu-In-Ga-Se薄膜からなる光吸収層が形成され、この光吸収層の上に、ZnS、CdSなどからなるバッファ層が形成され、このバッファ層の上にマイナス電極となる透明電極層が形成されている。

20

30

**【0003】**

Cu-In-Ga-Se薄膜からなる光吸収層の形成方法には、成膜速度が遅くコストのかかる蒸着法に替えて、スパッタリング法によって、Cu-In-Ga-Se薄膜を形成する方法が採用されている。

**【0004】**

このCu-In-Ga-Se薄膜をスパッタリング法により成膜する方法としては、Cu-Ga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、Cu-Ga合金膜を成膜し、このCu-Ga合金膜の上に、In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積層膜を形成した後、この積層膜をSe雰囲気中で熱処理して、Cu-In-Ga-Se薄膜を形成する方法が採用されている。Cu-Ga合金スパッタリングターゲットとしては、Ga : 1 ~ 40 重量%を含有し、残部がCuからなるCu-Ga合金で構成したターゲットが知られている。

40

**【0005】**

このCu-Ga合金スパッタリングターゲットの製造方法としては、ホットプレス等の粉末焼結法および真空溶解法等の鑄造法が使用される。粉末焼結法により製造されたCu-Ga合金スパッタリングターゲットは、例えば、ホットプレス法で製造されたCu-Ga合金スパッタリングターゲットは、微細な組織を有する一方、酸素濃度が高く、スパッタレートが遅いという欠点がある。

50

## 【0006】

これに対し鑄造法で製造されたCu-Ga合金スパッタリングターゲットは、酸素濃度が低く、スパッタレートが速いという利点がある。しかし、その一方で、鑄造法で製造されたCu-Ga合金からなる鑄塊は、微細な組織とならず、偏析しやすく、割れが生じやすい。Cu-Ga合金のGa濃度が25質量%以上であると、脆性が大きく、割れが発生する可能性が著しく大きいので、圧延等の塑性加工を施すことが特に困難である。

## 【0007】

以上で説明したCu-Ga合金スパッタリングターゲットは、主として、平板型形状の場合であって、平板型マグネトロンスパッタリング装置に装着されて、Cu-Ga合金膜を成膜するのに用いられている。一方で、平板型マグネトロンスパッタリング装置に比べて高い成膜速度と、格段に高いターゲット使用効率から、回転カソード型マグネトロンスパッタリング装置に装着される円筒型スパッタリングターゲットが開発されている（例えば、特許文献1～3を参照）。

10

## 【0008】

回転カソード型マグネトロンスパッタリング装置では、カソードとして、円筒型スパッタリングターゲットが装着されるが、そのスパッタリングターゲットの内側に磁場発生装置を有し、スパッタリングターゲットを回転させながらスパッタリングが行われる。このため、円筒型スパッタリングターゲット材の全面がスパッタされ均一に削られるため、従来の平板型マグネトロンスパッタリング装置の使用効率に比べて、格段に高いスパッタリングターゲット使用効率を得られる。さらに、冷却効率が向上するため、従来の平板型マグネトロンスパッタリング装置に比べて、単位面積当たり大きなパワーを投入でき、高い成膜速度が得られるという利点を有する。この様に、回転カソード型スパッタリング装置に用いられるスパッタリングターゲットは円筒形状を有しているため、従来の平板型スパッタリングターゲットとは全く異なる製造技術が求められる。

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0009】

【特許文献1】特開昭55-50958号公報

【特許文献2】欧州特許第1097766号明細書

【特許文献3】米国特許第6793784号明細書

30

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0010】

近年では、化合物半導体による太陽電池の実用化に伴い、その大面積化が求められている。この大面積化に応じて、円筒型スパッタリングターゲットの軸方向長さも、大きくなり、円筒型スパッタリングターゲットの長さ方向に対する熱膨張量が非常に大きくなる。このためボンディング時などに熱が加わることにより割れが生じやすいことが問題となっている。

## 【0011】

そこで、本発明では、簡便な形成の仕方で形成され、割れの防止を図ったCu-Ga合金円筒型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。

40

## 【課題を解決するための手段】

## 【0012】

一般に、合金の溶湯を固定された鑄型内で凝固させた場合、その凝固組織は、一様にならないことが知られている。即ち、鑄型の壁に接する部分では、溶湯が急冷され易く、凝固速度が大きいために、結晶粒度の微細な凝固組織であるチル晶が生じる。その後、鑄壁付近と内部との温度勾配に沿って柱状結晶が生じる。全体の温度が下がり、固液界面の温度勾配が少なくなると柱状結晶形成の駆動力である温度勾配が小さくなるため、粒状結晶帯が生じる。この粒状結晶は、過冷却域での結晶核発生によるだけでなく、チル晶形成時、或いは、柱状結晶形成時に発生した樹枝状晶の一部が、液の流動その他の原因で、折れ

50

たり、融断されることにより、液相中に浮遊し、温度の低下と共に、再び成長することによっても形成されることも知られている。以上の様に、合金の溶湯を鑄型内で凝固させただけでは、その凝固組織は、チル晶帯、柱状結晶帯及び粒状結晶帯を含み、一様ではない。

#### 【0013】

ところで、上記特許文献1～3に示されるように、遠心鑄造法によって、円筒型スパッタリングターゲットを形成すると、固定された鑄型を用いて円筒型スパッタリングターゲットを形成した場合と同様に、その円筒型スパッタリングターゲット中の凝固組織には、柱状結晶帯が含まれたものとなる。しかし、この柱状結晶は、方向によって熱膨張率が異なっている。これらにより熱応力によるひずみがたまることと柱状組織自体の強度の異方性のためにターゲットが割れやすくなる。

10

#### 【0014】

そこで、発明者らは、Cu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲットの割れを低減するには、ターゲット組織中に、柱状結晶帯が少ないことが重要であることに着目した。即ち、Cu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲットにおいて、方向によって熱膨張率が変わらない粒状結晶からなる凝固組織とすることが、割れの低減に有効であることが分かった。そして、特に、所定の条件で、円筒型の鑄型を用いた遠心鑄造法又は連続鑄造法を採用すれば、Cu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲットの組織中に、粒状結晶が形成されるという知見が得られた。

#### 【0015】

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を採用した。

20

(1) 本発明の鑄造により形成された円筒型スパッタリングターゲットは、Ga:15～35原子%含有したCu合金であり、前記Cu合金における結晶粒に係る長軸と短軸の比の平均値が、2.0以下であることを特徴とする。

(2) 前記(1)の円筒型スパッタリングターゲットでは、ターゲット厚さが、3mm以上であることを特徴とする。

(3) 前記(1)又は(2)の円筒型スパッタリングターゲットでは、前記結晶粒が、スパッタ面から投影した時の結晶粒の平均円相当径が5mm以下であることを特徴とする。

(4) 前記(1)乃至(3)のいずれかの円筒型スパッタリングターゲットでは、前記Cu合金中の酸素濃度が、50質量ppm以下であることを特徴とする。

30

(5) 前記(1)乃至(4)のいずれかの円筒型スパッタリングターゲットでは、スパッタ部分のGa濃度の最大値と最小値の差が2.0原子%以内であることを特徴とする。

(6) 前記(1)乃至(5)のいずれかの円筒型スパッタリングターゲットでは、前記鑄造が、遠心鑄造法であることを特徴とする。

(7) 前記(1)乃至(5)のいずれかの円筒型スパッタリングターゲットでは、前記鑄造が、連続鑄造法であることを特徴とする。

(8) 前記(1)乃至(5)のいずれかの円筒型スパッタリングターゲットを製造する方法であって、Ga:15～35原子%含有したCu合金の溶湯にかかる遠心力が重力の50～150倍である遠心鑄造法を用いたことを特徴とする。

40

(9) 前記(1)乃至(5)のいずれかの円筒型スパッタリングターゲットを製造する方法であって、Ga:15～35原子%含有したCu合金の溶湯を、冷却された円筒型の鑄型に注湯し、引抜き速度:10mm/min以上で連続鑄造することを特徴とする。

#### 【0016】

以下に、本発明について詳述する。

本発明においては、円筒型の鑄型による鑄造法を使用して、Cu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲットを形成することとした。この鑄造法を採用したのは、Cu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲットを、簡単に形成できるだけでなく、軸方向長さも簡単に選択でき、長尺に形成できるので、成膜される薄膜の面積化に容易に対応するという利点があるからである。この鑄造法として、遠心鑄造法と連続鑄造法とを採用できるこ

50

とが分かった。

【0017】

(円筒型の鑄型による遠心鑄造法を採用した場合)

この遠心鑄造法を採用したCu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲットの形成装置の概要を、図1に示した。図1は、その形成装置の縦断面を表している。

この形成装置には、複数のローラー2で回転支持された遠心鑄造用の鑄型1が備えられている。鑄型1は、例えば、符号Nで示した方向に回転される。鑄型1の一端には、溶湯注入口3が用意されており、取鍋4から、Cu-Ga合金の溶湯MMが注入口3に供給されて、鑄型内に流し込まれる。

【0018】

ここで、この形成装置を用いて、従来手法により、Cu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲットを形成した場合には、形成された円筒型スパッタリングターゲットは、Cu-Ga合金の柱状結晶を含む凝固組織を有したものとなる。即ち、鑄型1が高速回転することにより、鑄型の回転による遠心力が、溶湯MMに作用し、この溶湯が、鑄型の壁面に張り付けられた状態となる。このため、上述した固定された鑄型を用いた場合と同様に外側から内側に向かって温度勾配ができ、溶湯MMが冷却されて凝固したときには、その凝固組織には、主として、柱状結晶が形成されてしまい、凝固組織が、粒状結晶とならない。

【0019】

そこで、本発明では、ターゲット割れの原因となる柱状結晶を含まない凝固組織を得るため、横置き型の遠心鑄造法を採用した形成装置を用いて、Cu-Ga合金による粒状結晶粒で構成されたCu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲットを形成することとした。

<スパッタリングターゲットの形成手順>

まず、所定の組成にしたCu-Ga合金を、溶解炉にて、1000以上、1400以下の温度で溶解させ、Cu-Ga合金の溶湯を得る。この溶湯を取鍋に移し、溶湯温度が1300から950の間に、回転している鑄型の中に流し込む。このとき、鑄型の予熱は、500から100である。

溶湯の注入量は、1秒あたりに鑄造する量の約1/7~1/20にするとよい。この時の回転数は、鑄物の径に合わせて、相対遠心力が重力の50~150倍になるようにするのが望ましい。尚、相対遠心力とはその物体にかかる遠心力が重力の何倍であることを示したものであり、回転数をN、鑄型の回転半径をrとした場合、下記の式にて表わされる。

$$\text{相対遠心力 } G = 1.118 \times 10^{-5} \times N^2 \times r$$

そのまま、回転する鑄型に、溶湯を流し込みながら、1~10/s程度の冷却速度で冷却し、冷却されて、凝固が完了したら、鑄型から、円筒型のターゲット素材を取り出す。鑄造後のターゲット素材の鑄肌部分を除去し、所定寸法に機械加工を行い、Cu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲットが作製される。

【0020】

<粒状結晶粒組織の形成条件>

・鑄造温度(鑄込み温度)

溶湯の温度が、1300以上の場合には、凝固までの時間が長くなることで、遠心力によるGaの偏析が顕著になる。また、冷却の温度勾配方向に結晶粒が成長しやすくなる。逆に、その温度が、950以下になると、凝固までの時間が短くなり、次の溶湯が流れ込む前に、既に、表面が凝固しているため層状の組織になり、ターゲット素材が脆くなる。

・遠心鑄造の回転数

相対遠心力が重力の200倍の場合、相対遠心力(図1に示されたG)が非常に大きくなるため、Cu-Ga合金において、CuとGaの分離が進み、偏析が起こる。また、それ以下である、150~200倍の範囲の場合でも、柱状結晶の生成が起きやすくなる。

相対遠心力が重力の50倍未満の場合には、相対遠心力Gが低くなり、不純物除去が困

10

20

30

40

50

難になるほか、溶湯が、鑄型の壁面に密着しなくなり、成型不良等のため、鑄造が困難になる。

#### 【 0 0 2 1 】

##### ・溶湯注入の速度

溶湯注入口のパイプ内径を変えることにより、単位時間あたりの溶湯量（注入速度）を制御し、溶湯を徐々に入れることにより、柱状結晶の発現を抑えることができる。このとき、溶湯注入速度が適切であれば、溶湯が鑄型内に徐々に注入されるため、鑄型の壁面から伸びようとする結晶粒の成長が抑止され、柱状結晶の成長が抑制される。鑄型の回転と、溶湯注入量とが適度に調整されると、柱状結晶が発生しても、溶湯の流動などに起因して、樹枝状晶の一部が、折れたりして融断され、これが核となって、粒状結晶粒の生成が促進される。

10

また、溶湯注入速度が早い場合には、過剰供給された溶湯は、冷却が遅くなることと、鑄型の壁面から結晶が成長するときには湯があるために、一方向性凝固を助長し柱状結晶ができやすくなる。一方、溶湯注入速度が遅い場合には、溶湯の供給が追いつかなくなり、層状の組織になり、脆くなる。

#### 【 0 0 2 2 】

##### ・鑄型の予熱温度

鑄型の予熱が 5 0 0 以上になると、鑄型の損傷が激しくなり、形成装置の故障につながる。また、鑄湯の際に、離型剤が剥離しやすくなり、鑄物への混入の恐れがある。

一方で、予熱が 1 0 0 以下になると、鑄型内部への溶湯流入が悪くなり、鑄造欠陥が生じる。

20

#### 【 0 0 2 3 】

##### ・冷却速度

冷却速度が 5 0 / s 以上になると、鑄造されたターゲット材の表面に割れが発生する。また、その速度が 0 . 5 / s 以下になると、結晶粒が粗大化するとともに、鑄型の壁面から中心に向かい針状に伸びた組織、即ち、柱状結晶粒が生成される。具体的な冷却方法としては、例えば、予熱 2 0 0 にした鑄型に鑄造後、鑄型を回転させたままで、1 0 分空冷する。この時点で、温度は、4 0 0 位になっている。その後、鑄型から取り出し、常温まで、そのまま空冷する。

#### 【 0 0 2 4 】

（円筒型の鑄型による連続鑄造法を採用した場合）

本発明では、ターゲット割れの原因となる柱状結晶を含まない凝固組織を得るため、連続鑄造法を採用した形成装置を用いて、Cu - Ga 合金による粒状結晶粒で構成された Cu - Ga 合金円筒型スパッタリングターゲットを形成することとした。

30

#### 【 0 0 2 5 】

この連続鑄造法を採用した Cu - Ga 合金円筒型スパッタリングターゲットの形成装置の概要を、図 2 に示した。図 2 は、その形成装置の縦断面を表している。

この形成装置には、Cu - Ga 合金の溶湯 MM を収容できる坩堝 1 1 と、冷却プローブを備えた円筒型の鑄型 1 2 とを備えている。坩堝 1 1 の下部には、溶湯注入口が設けてあり、この注入口から、溶湯 MM が鑄型 1 2 に供給される。この鑄型中央には、円筒中子が配置されており、この鑄型の内径と、円筒中子の外径とによって、円筒鑄造体の厚さが決まる。坩堝 1 1 から、Cu - Ga 合金の溶湯 MM が鑄型 1 2 に供給され、この鑄型内で冷却され、円筒鑄造体を得ることができる。なお、鑄造開始時には、円筒型ダミーが鑄型内に挿入され、次いで、ピンチローラー 1 3 の回転により、このダミーを、所定の速度で引き抜くことで、円筒鑄造体が引き抜かれる。

40

#### 【 0 0 2 6 】

< スパッタリングターゲットの形成手順 >

先ず、所定の組成にした Cu - Ga 合金を、溶解炉にて、1 0 0 0 以上、1 3 0 0 以下の温度で溶解し、Cu - Ga 合金の溶湯を得る。この溶湯を引抜速度 1 0 ~ 5 0 mm / min で鑄造を行う。得られたインゴットを所定寸法に切断し、機械加工を行い、Cu -

50

G a合金円筒型スパッタリングターゲットを作製する。

【0027】

<粒状結晶粒組織の形成条件>

・保持温度

溶湯の温度が、1300 以上の場合には、凝固までの時間が長くなることで、G aの偏析が顕著になる。また、冷却の温度勾配方向に柱状結晶粒が成長しやすくなる。逆に、その温度が、900 以下になると、連続鋳造中の凝固が早くなり、湯流れが悪くなることにより欠陥ができやすくなり、最悪の場合、鋳造ができなくなる。

・引抜速度

引抜速度が10mm/min未満の場合、半径方向に向かう温度勾配が引抜方向に比較して相対的に弱くなり、柱状組織が引抜方向に成長するため、これより早い鋳造速度が望ましい。この時の鋳塊の冷却速度は引抜速度と相関関係があり、引き抜くスピードを速くすることで、鋳塊の冷却も早くすることが可能である。

10

【0028】

次に、上記の遠心鋳造法及び連続鋳造法により作製された本発明のCu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲットに関するCu-Ga合金の成分、結晶粒の形状について、以下に説明する。

【0029】

<Cu-Ga合金の成分組成>

本発明のCu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲットは、Ga:15~35原子%含有したCu合金で構成されている。Gaの含有量としては、Gaが15原子%未満であると、化合物薄膜太陽電池の変換効率が上がらないものとなり、一方、Gaが35原子%を超えると、スパッタリングターゲットの強度が低下し、割れやすくなる。

20

また、Cu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲット中の酸素濃度が高いと、Ga酸化物が生成されて、異常放電が発生しやすくなるだけでなく、太陽電池の変換効率が上がらないため、酸素濃度を50質量ppm以下とした。さらに、好ましくは、30質量ppm以下、より好ましくは、20質量ppm以下とするとよい。

【0030】

<結晶粒の形状>

本発明によるCu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲットのCu-Ga合金組織について説明する。このCu-Ga合金組織は、割れ抑制のため、粒状結晶粒で構成するものとし、この粒状結晶粒の生成は、上述した遠心鋳造法により達成することができる。本発明では、Cu-Ga合金組織において、その結晶粒に係る長軸と短軸の比(縦横比)が、2.0以下であるものを粒状結晶粒とした。このとき、見る方向によって値が変わることが考えられるため、ターゲットの断面方向とスパッタ面方向から観察するのが望ましい。また、割れ防止及び異常放電低減のためには、スパッタ面から投影した時の結晶粒の平均円相当径:5mm以下であることが好ましい。

30

【0031】

・結晶粒の縦横比及び平均円相当径の測定

本発明におけるターゲットの断面については、以下のように定義した。まず、図3に、Cu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲットの模式的形状を示した。図3では、スパッタリングターゲットの軸方向を、Y軸、その厚さ方向を、Z軸とした。さらに、スパッタリングターゲットの円周方向の表面がスパッタ面となるが、ここでは、この場合には、スパッタ面が連続したものとなるので、これを分かりやすくするため、このスパッタ面をX軸方向に展開して示した。この時の図3における、XY面が、スパッタ面観察面、XZ面が、円断面観察面、そして、YZが、縦断面観察面と定義した。

40

【0032】

図4に、具体的に、上述の遠心鋳造法で形成された本発明のCu-Ga合金円筒型スパ

50

ッターリングターゲットにおける縦断面(A)とスパッタ面(B)の写真を示した。また、(C)は、従来法で作製したものの縦断面を、(D)は、スパッタ面を示している。なお、(C)は縦断面のZ軸方向を示すため、撮影した複数の写真を繋げている。

この写真の撮影にあたっては、まず、形成されたCu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲットを切断し、観察する3方向の面を研磨する。次に、腐食液として硝酸に2~3分程度浸してエッチングした後に、30秒程度、流水にて洗浄し、結晶粒を視認しやすい状態にする。

#### 【0033】

スパッタ面、円断面、縦断面の3方向それぞれの計測する画像は、 $3.8 \times 2.8 \text{ mm}$  16枚をつなげ、 $15.2 \times 11.2 \text{ mm}$ 画像にする。これを各方向3か所分計測した。撮った画像中の結晶粒の輪郭を色相差によって読み取り、円相当径と縦横比の計測を行った。

結晶粒の縦横の比は、例えば、図5に示されるように、観察した2次元画像において、絶対最大長と、それに直交する部分の最大部分の幅について、この画像中にある各粒を測定し、その測定値を平均することで、スパッタ面、円断面、縦断面のそれぞれの面の縦横比とした。なお、図5に示された画像は、図4における縦断面(A)の画像の場合を例示している。さらに、図7に、上述の連続鋳造法で形成された本発明のCu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲットにおける縦断面(A)とスパッタ面(B)の写真を示したが、この場合も、Cu-Ga合金の成分、結晶粒の形状に関しては、遠心鋳造法で形成された場合と同様である。

そこで、本発明では、Cu-Ga合金組織中の結晶粒の縦横比が、2.0以下のものを粒状結晶粒とした。なお、この縦横比の下限値は、1.0である。

#### 【0034】

また、上記で得られたスパッタ面、円断面、縦断面のそれぞれの画像に基づいて、結晶粒の面積を計測し、その結晶粒の円相当径を算出した。面積をSとし、結晶粒の円相当径をRとすれば、円相当径Rは、 $R = 2(S/\pi)^{1/2}$ の式で求められる。本発明では、Cu-Ga合金組織中の結晶粒について、スパッタ面から投影した時の結晶粒の平均円相当径を、5mm以下とした。

#### 【発明の効果】

#### 【0035】

以上の様に、本発明のCu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲットによれば、Cu-Ga合金の凝固組織は、粒状結晶粒で構成され、柱状結晶を含んでいないため、3方向の熱膨張率に大きな差異がなくなり、しかも、Gaの偏析もすることもないため、ターゲット割れを低減することができ、化合物薄膜太陽電池の製造コストを低くし、生産性向上に寄与する。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0036】

【図1】本発明のCu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲットを形成するための横置き型遠心鋳造法による形成装置の概要を説明する縦断面図である。

【図2】本発明のCu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲットを形成するための連続鋳造法による形成装置の概要を説明する縦断面図である。

【図3】Cu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲットにおける円断面、縦断面及びスパッタ面を説明する図である。

【図4】横置き型遠心鋳造法によるCu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲットにおける縦断面とスパッタ面について撮影した写真である。

【図5】Cu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲットにおける結晶粒の縦横比を説明する図である。

【図6】Cu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲットによるスパッタリングで成膜された膜の膜厚分布及びGa組成分布の測定箇所を説明する図である。

【図7】連続鋳造法によるCu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲットにおける縦断

10

20

30

40

50

面とスパッタ面について撮影した写真である。

【発明を実施するための形態】

【0037】

つぎに、この発明のCu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲットについて、以下に、実施例により、具体的に説明する。

【0038】

〔実施例〕

先ず、表1に示すGa濃度のCu-Ga合金を、溶解炉にて溶解させ、Cu-Ga合金の溶湯を得た。この溶湯を取鍋に移し、表1に示したターゲット製造条件に従って、溶湯を、回転している鑄型の中に流し込んだ。このとき、鑄型の予熱は、200であった。

溶湯の注入量は、1秒あたりに鑄造する量の1/10にした。この時の回転数は、鑄物の径に合わせて、表1に示した相対遠心力が得られるように調整した。そのまま、回転する鑄型に、溶湯を流し込みながら、冷却して、凝固が完了したとき、鑄型から、円筒型のターゲット素材を取り出した。この表で示される冷却速度とは、鑄造温度と取出温度の差を要した時間で割った平均値である。このターゲット素材の表面を切削して、平坦にして、中心部の内周面に、バックングプレートをボンディングして、遠心鑄造法による実施例1~12のCu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲットを作製した。なお、実施例11では、Biを5原子%添加し、実施例12では、Sbを5原子%添加している。また、実施例13~15のCu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲットは、連続鑄造法により作製された。

【0039】

〔比較例〕

また、実施例との比較のため、比較例1~9のCu-Ga合金円筒型スパッタリングターゲットを作製した。ここで、比較例1、3では、金型鑄造法でスパッタリングターゲットを作製し、比較例2では、粉末焼結品によりスパッタリングターゲットを作製した。比較例4~8では、本発明のGa濃度又はターゲット製造条件の範囲外のものを用意した。比較例9は、連続鑄造法によるが、ターゲット製造条件の範囲外としてスパッタリングターゲットを作製する場合である。

【0040】

10

20

【表 1】

	G a 濃度 (原子%)	O 含有量 (原子ppm)	ターゲット製造条件			
			鑄造温度 (°C)	冷却速度 (°C/s)	相対遠心力 (G)	引抜速度 (mm/min)
実施例 1	25.0	15	1050	1.0	110	
実施例 2	25.0	16	1050	1.0	110	
実施例 3	25.0	35	1150	1.0	110	
実施例 4	25.0	25	1100	$5.0 \times 10^{-1}$	110	
実施例 5	25.0	30	1100	1.0	150	
実施例 6	25.0	40	1050	1.0	60	
実施例 7	35.0	16	1050	1.0	110	
実施例 8	30.0	14	1050	1.0	110	
実施例 9	27.5	15	1050	1.0	110	
実施例 10	15.0	15	1050	1.0	110	
実施例 11	25.0	4	1050	1.0	110	
実施例 12	25.0	15	1050	1.0	110	
実施例 13	25.0	10	1050			10
実施例 14	25.0	14	1050			10
実施例 15	25.0	20	1050			50
比較例 1	25.0	10	1050	0.5		
比較例 2	25.0	58	粉末焼結品			
比較例 3	25.0	13	1050	1.0		
比較例 4	25.0	40	1400	$1.0 \times 10^{-1}$	110	
比較例 5	25.0	15	1050	1.0	200	
比較例 6	40.0	18	1050	1.0	110	
比較例 7	10.0	19	1050	1.0	110	
比較例 8	25.0	15	1050	1.0	30	
比較例 9	25.0	—	900	—	—	—

10

20

30

## 【0041】

次いで、上記実施例 1～15 及び比較例 1～8 の Cu - Ga 合金円筒型スパッタリングターゲットのそれぞれについて、上述した測定手法を用いて、スパッタ面、円断面及び縦断面における結晶粒の縦横比、ターゲット厚み、スパッタ面から投影した時の結晶粒の平均円相当径、Ga 濃度差（最大値と最小値の差）を測定した。その測定結果が、以下の表 2 に示されている。なお、ターゲット中の酸素（O）含有量に関する分析結果は、上記表 1 に示されている。また、比較例 8 の場合には、成形不良のため、ターゲット厚みを測定しなかった。上記比較例 9 の場合には、成形できなかったため、結晶粒縦横比、ターゲット厚み、平均円相当径及び Ga 濃度差について測定しなかった。

40

## 【0042】

【表 2】

	結晶粒縦横比 (平均値)			厚み (mm)	平均円 相当径 (mm)	G a 濃度差 (原子%)
	スパッタ 面	円断面	縦断面			
実施例 1	1.38	1.44	1.45	4	0.96	0.4
実施例 2	1.40	1.42	1.33	13	1.13	0.5
実施例 3	1.48	1.89	1.84	13	1.31	0.4
実施例 4	1.43	1.76	1.81	13	2.73	0.6
実施例 5	1.48	1.90	1.87	13	1.22	1.2
実施例 6	1.54	1.48	1.47	13	1.34	0.3
実施例 7	1.38	1.41	1.39	13	1.37	0.3
実施例 8	1.48	1.23	1.34	13	2.11	0.4
実施例 9	1.42	1.52	1.46	13	1.97	0.5
実施例 10	1.32	1.35	1.44	13	1.57	0.7
実施例 11	1.42	1.43	1.51	13	1.63	0.5
実施例 12	1.33	1.45	1.43	13	1.70	0.5
実施例 13	1.61	1.28	1.56	10	2.41	0.7
実施例 14	1.48	1.33	1.51	10	2.15	0.5
実施例 15	1.37	1.53	1.34	10	1.58	0.3
比較例 1	1.35	4.22	3.12	13	2.65	0.5
比較例 2	1.28	1.32	1.33	13	0.66	0.6
比較例 3	1.32	2.41	2.13	2	1.31	0.5
比較例 4	1.34	2.87	2.64	13	5.12	0.6
比較例 5	1.42	3.75	4.12	13	1.21	2.6
比較例 6	1.55	1.61	1.53	13	1.54	0.5
比較例 7	1.45	1.48	1.38	13	1.67	2.2
比較例 8	1.46	1.49	1.42	成型不良	1.67	0.7
比較例 9	成型不良					

10

20

30

40

## 【0043】

さらに、上記実施例 1 ~ 15 及び比較例 1 ~ 8 の Cu - Ga 合金円筒型スパッタリングターゲットのそれぞれについて、ボンディング時の割れ発生の有無を観察した。その結果が、以下の表 3 に示されている。

次いで、上記実施例 1 ~ 15 及び比較例 1 ~ 8 の Cu - Ga 合金円筒型スパッタリングターゲットを用いて、Cu - Ga 合金薄膜のスパッタリング成膜を行った。そのスパッタリング成膜については、以下の条件で行った。

- ・基板：ガラス基板
- ・電源：DC 12.5 kW/m
- ・成膜時ガス圧力 0.40 Pa

50

・ Ar 導入量 500 sccm

その成膜された薄膜について、膜厚分布、膜内組成（Gaの分布）、異常放電回数を評価した。その評価結果が、表3に示されている。但し、異常放電回数については、1時間放電中のアークカウント数を計測した。

なお、膜厚分布及びGaの組成分布は、図6に示されるように、特定の領域を選択して、その領域内において、P1～P9の9点で計測した。この9点における測定値に基づいて、

(最大値 - 最小値) / 平均値 / 2 × 100 で評価値を算出し、膜厚分布に関しては、10%以上を「x」、10～8%を「○」、8%以下を「◎」と表記した。そして、Gaの分布に関しても、同様の手法により、4%以上を「x」、4～2%を「○」、2%以下を「◎」と表記した。

【0044】

【表3】

	膜厚分布	膜内組成 (Gaの分布)	異常放電回数	ボンディング 時割れ 有無
実施例1	◎	◎	1	割れない
実施例2	◎	◎	25	割れない
実施例3	◎	◎	78	割れない
実施例4	○	◎	15	割れない
実施例5	◎	○	65	割れない
実施例6	◎	◎	95	割れない
実施例7	◎	◎	4	割れない
実施例8	◎	◎	3	割れない
実施例9	◎	◎	2	割れない
実施例10	◎	◎	4	割れない
実施例11	◎	◎	17	割れない
実施例12	◎	◎	18	割れない
実施例13	◎	◎	18	割れない
実施例14	◎	◎	19	割れない
実施例15	◎	◎	5	割れない
比較例1				割れる
比較例2	○	○	747	割れない
比較例3				割れる
比較例4				割れる
比較例5				割れる
比較例6				割れる
比較例7	○	x	2	割れない
比較例8	成型不良			
比較例9	成型不良			

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 5 】

以上に示された結果によれば、実施例 1 ~ 15 の Cu - Ga 合金円筒型スパッタリングターゲットにおいては、Cu - Ga 合金の組織には、粒状結晶粒が生成されていることが確認され、その Cu - Ga 合金円筒型スパッタリングターゲットのいずれにおいても、ボンディング時に割れが発生しなかった。また、スパッタリング時の異常放電回数もいずれも 100 回を超えることなく、さらに、成膜された Cu Ga 膜での Ga 濃度差（測定領域内の最大値と最小値の差）が小さく、膜厚分布も良好であった。

## 【 0 0 4 6 】

これに対して、比較例 1 では、縦横比が、特に、円断面、縦断面において大きく、一方 10  
 向の熱膨張率が高くなるため、ボンディング時に割れてしまい、スパッタリングターゲットを作製できなかった。比較例 2 では、ボンディング時に、割れは、発生しなかったもの、O 含有量が高く、スパッタリング時に異常放電が多発した。比較例 3 では、スパッタリングターゲットが薄く、割れが生じ、スパッタリングに不適であった。比較例 4 では、結晶粒及び、縦横比が大きかったためボンディング時に割れてしまい、スパッタリングターゲットを作製できなかった。比較例 5 では、遠心鑄造時の遠心力が大きかったため、縦横比が、円断面、縦断面において大きくなり、所望の粒状結晶を形成することができず、ボンディング時に割れが発生した。比較例 6 では、所望の粒状結晶を形成することができたが、Ga 濃度が高すぎたため、ボンディング時に割れてしまし、スパッタリングターゲットを作製できなかった。比較例 7 では、Ga 濃度が低すぎたため、所望の粒状結晶を 20  
 形成することができても、Ga 濃度差が大きく、成膜された膜の組成に影響を与えた。さらに、比較例 8 では、遠心鑄造時の遠心力が小さすぎたため、成形不良となり、成膜に供することができるスパッタリングターゲットを作製できなかった。また、比較例 9 の場合には、溶解温度が低すぎたため、連続鑄造法により、スパッタリングターゲットを作製できなかった。

## 【 0 0 4 7 】

以上の様に、上記実施例による Cu - Ga 合金円筒型スパッタリングターゲットの割れを低減するには、ターゲット組織中に、柱状結晶帯が少ないことが重要であって、Cu - Ga 合金円筒型スパッタリングターゲットにおける熱膨張率が変わらない粒状結晶からなる凝固組織とすることが、割れの低減に有効であることが確認された。そして、特に、所 30  
 定の条件で遠心鑄造法を採用すれば、Cu - Ga 合金円筒型スパッタリングターゲットの組織中に、粒状結晶が形成されるということも確認された。尚、上記 Ga の含有量の範囲内であれば、本発明に Zn, Sb, Al, Li, Bi, P, Sn, In, Na, S, Se, F, Ag, Si, Be, Mg, Mn, Mo を合計で 5 質量% 以下添加しても、本発明の特徴である結晶粒形状が得られることができることから、本発明を適用して割れの少ないターゲットを作ることが可能である。

## 【 符号の説明 】

## 【 0 0 4 8 】

- 1 遠心鑄造用鑄型
- 2 回転支持ローラー
- 3 溶湯注入口
- 4 溶湯取鍋
- 1 1 連続鑄造用坩堝
- 1 2 円筒型鑄型
- 1 3 ピンチローラー
- MM 溶湯
- T 円筒型鑄造体

10

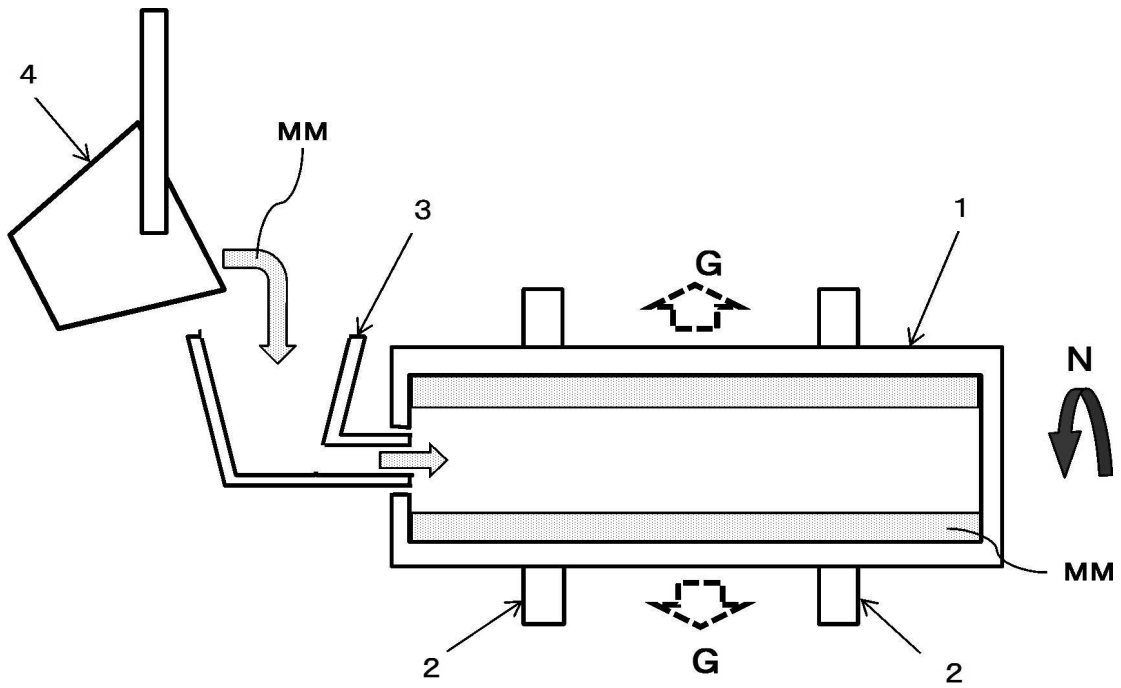
20

30

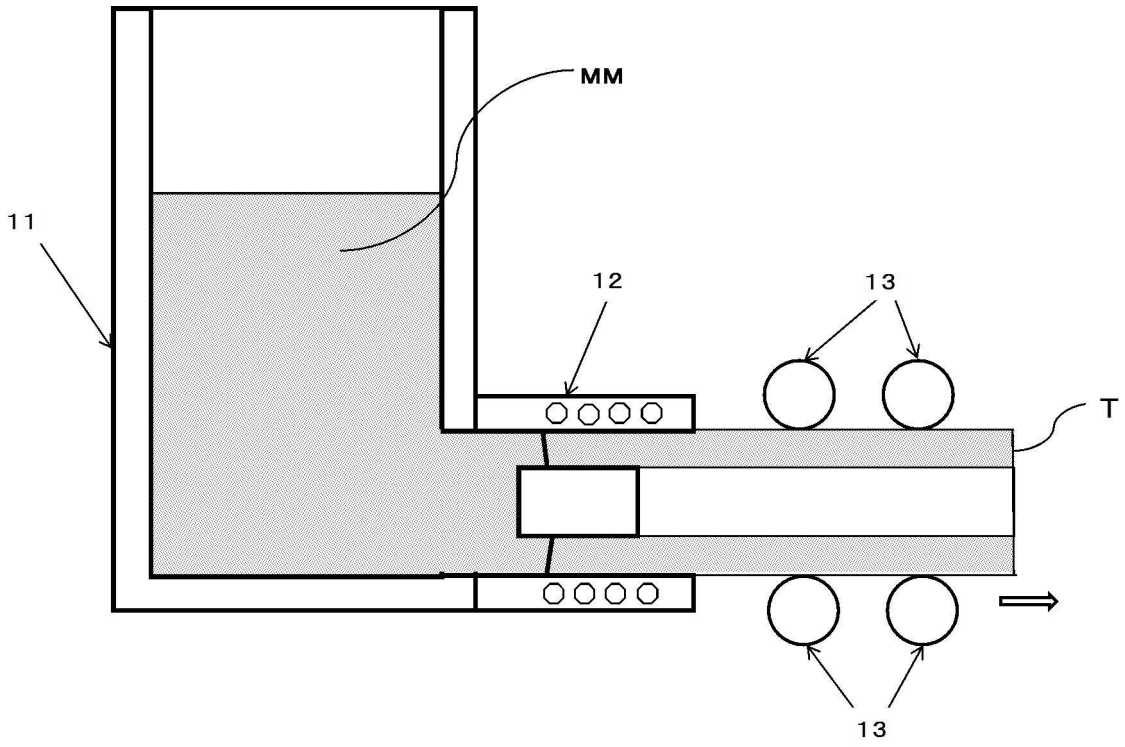
40

50

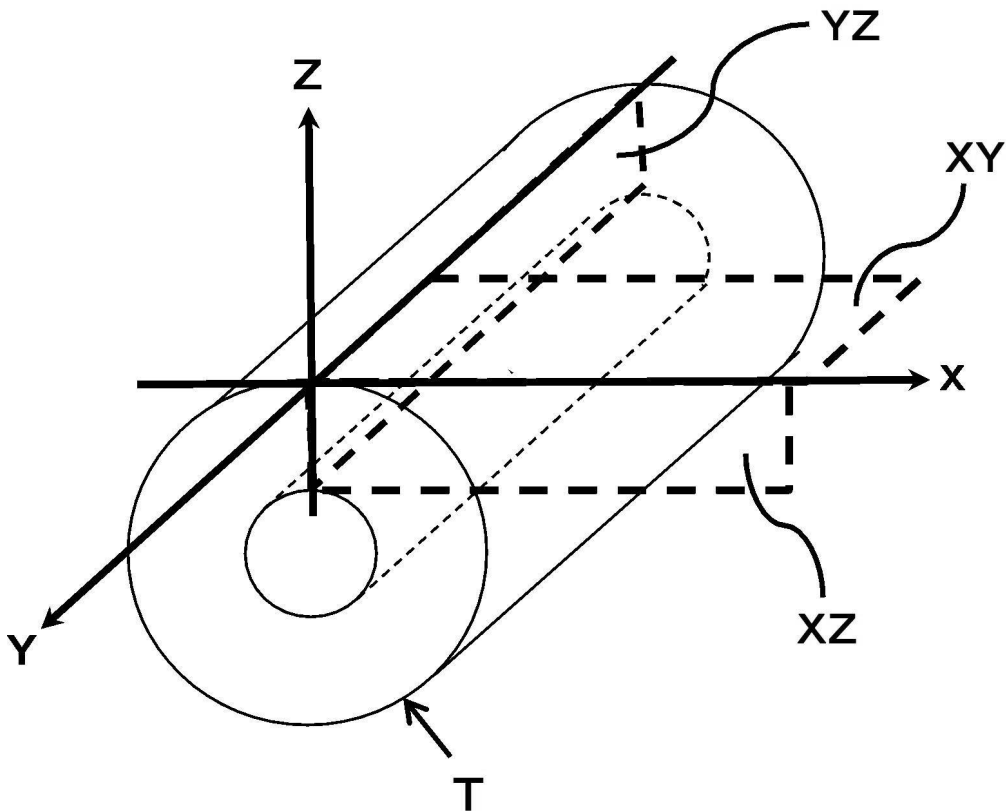
【図1】



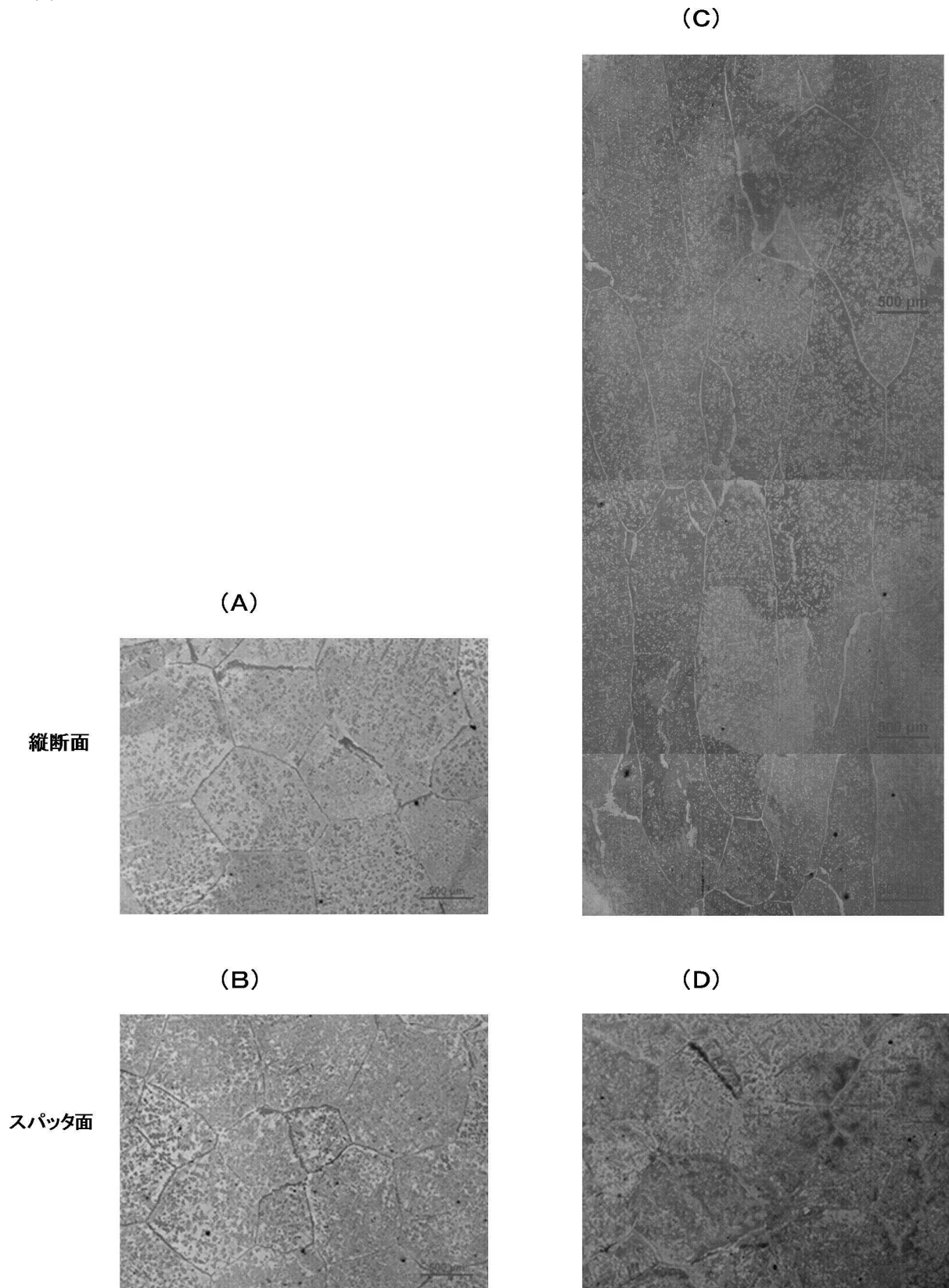
【 図 2 】



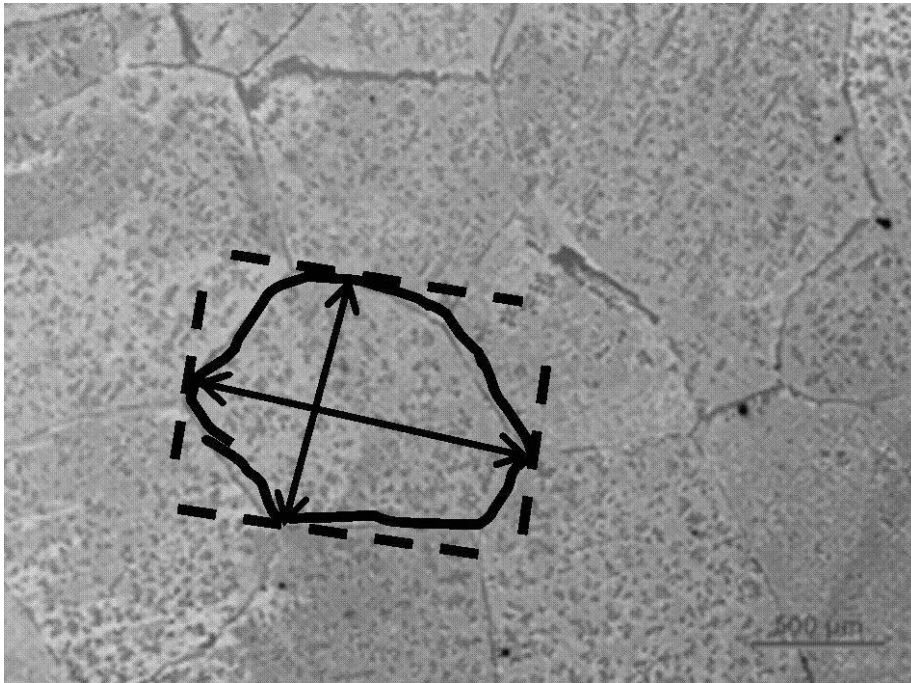
【 図 3 】



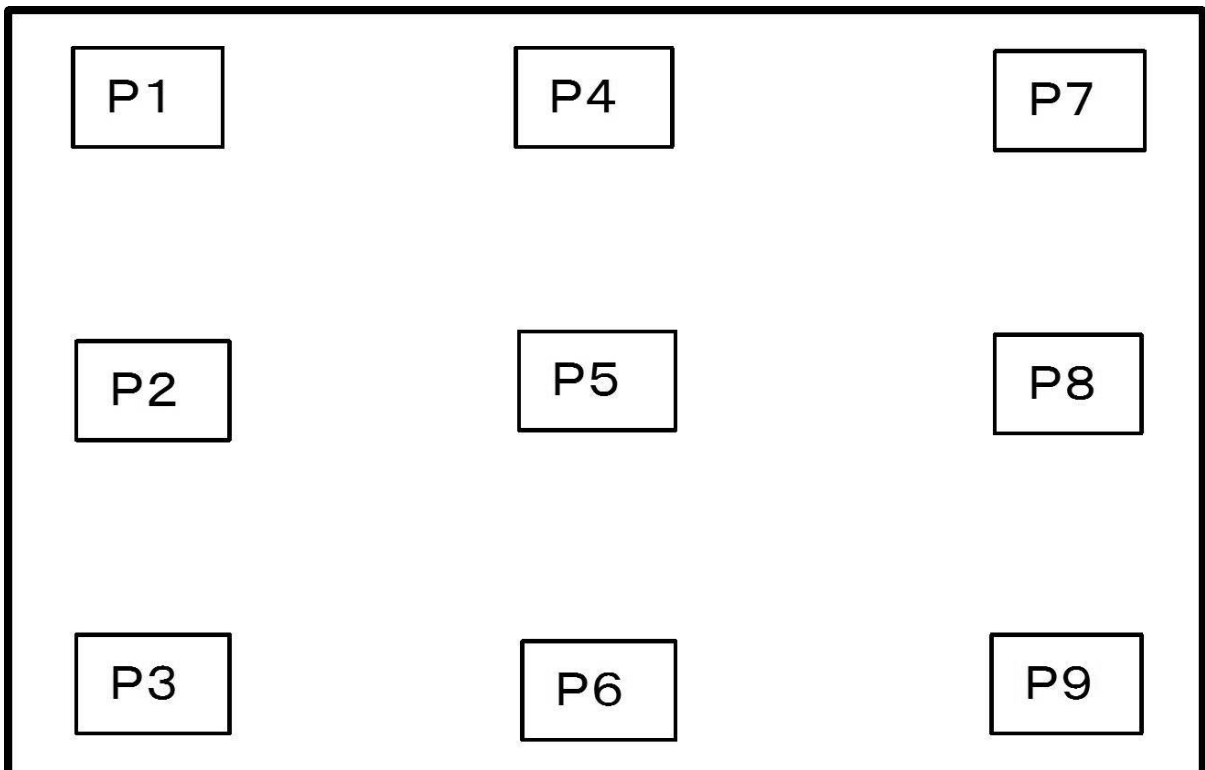
【図4】



【 5 】



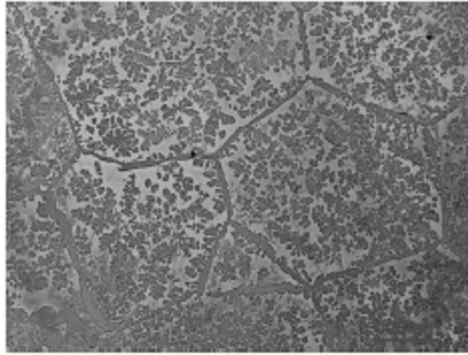
【 6 】



【図7】

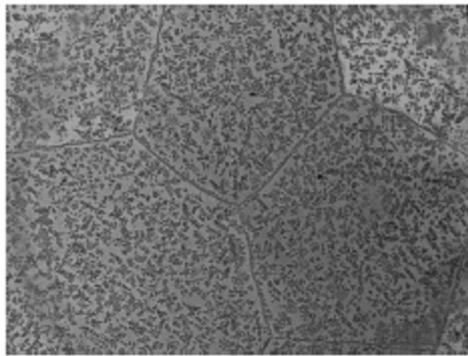
(A)

円断面



(B)

スパッタ面



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 2 2 D 11/00 H  
B 2 2 D 11/00 F

(72)発明者 張 守斌  
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  
(72)発明者 小見山 昌三  
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

審査官 伊藤 光貴

(56)参考文献 米国特許第6793784(US, B1)  
特開2010-116580(JP, A)  
特開2012-229453(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 2 3 C 1 4 / 0 0 - 1 4 / 5 8  
B 2 2 D 1 1 / 0 0  
B 2 2 D 1 3 / 0 2  
C 2 2 C 1 / 0 2  
C 2 2 C 9 / 0 0