

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年3月31日(31.03.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/047556 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) C22C 28/00 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) C22C 32/00 (2006.01)
C22C 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/076515
- (22) 国際出願日: 2015年9月17日(17.09.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-192151 2014年9月22日(22.09.2014) JP
特願 2015-181053 2015年9月14日(14.09.2015) JP
- (71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社(MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 梅本 啓太(UMEMOTO Keita); 〒6691339 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 Hyogo (JP). 張 守斌(ZHANG Shoubin); 〒6691339 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 Hyogo (JP). 浦山 恒太郎(URAYAMA Koutarou); 〒6691339 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 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

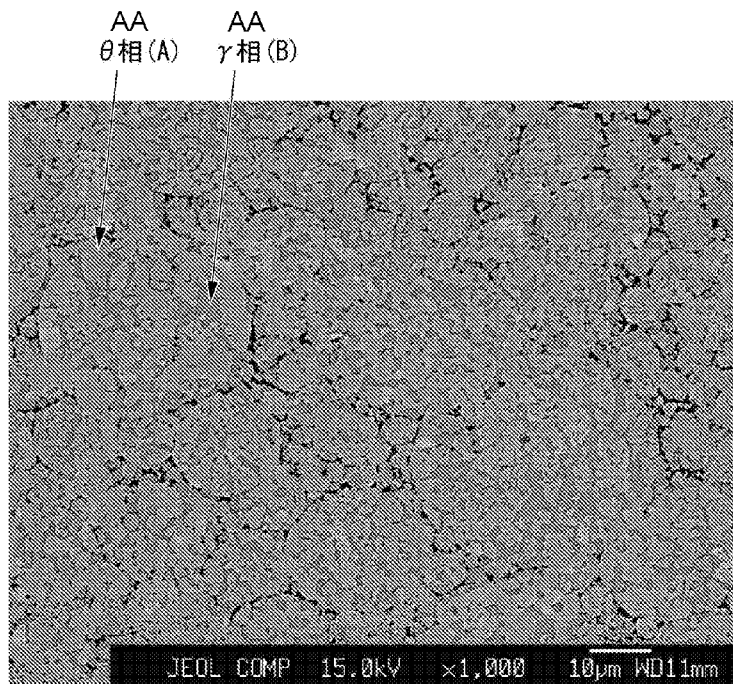
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,

[続葉有]

(54) Title: SPUTTERING TARGET AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: スパッタリングターゲット及びその製造方法

[図3]



(57) Abstract: This sputtering target comprises a sintered body having a composition containing 30.0-67.0% (atom basis) of Ga, the remainder made up by Cu and inevitable impurities; and the sintered body is provided with a structure in which a θ-phase of a Cu-Ga alloy is dispersed in a γ-phase matrix of the Cu-Ga alloy.

(57) 要約: 本願発明のスパッタリングターゲットは、30.0～67.0原子%のGaを含有し、残部がCu及び不可避不純物からなる成分組成を有し、Cu-Ga合金のγ相マトリックス中に、Cu-Ga合金のθ相が分散している組織を備えた焼結体からなる。

AA Phase



ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：スパッタリングターゲット及びその製造方法

技術分野

[0001] 本願発明は、C I G S 薄膜型太陽電池の光吸収層を形成するためのC u - I n - G a - S e 化合物膜（以下、C I G S 膜と略記することがある。）を形成するときに使用するスパッタリングターゲット及びその製造方法に関するものである。

本願は、2014年9月22日に、日本に出願された特願2014-192151号、および2015年9月14日に、日本に出願された特願2015-181053号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、光吸収層としてC I G S 膜に代表されるカルコパイライト系の化合物半導体膜を用いた薄膜型太陽電池が実用に供せられるようになった。この化合物半導体膜を用いた薄膜型太陽電池は、ソーダライムガラス基板の上にプラス電極となるM o 電極層を形成し、このM o 電極層の上にC I G S 膜からなる光吸収層が形成され、この光吸収層上にZ n S、C d S などからなるバッファ層が形成され、このバッファ層上にマイナス電極となる透明電極層が形成された基本構造を有している。

[0003] 上記光吸収層の形成方法としては、大面積の基板への成膜に適したスパッタリング法が提案されている。このスパッタリング法により上記光吸収層を形成するには、先ず、I n スパッタリングターゲットを使用してI n 膜をスパッタリング成膜する。このI n 膜上にC u - G a 二元系合金スパッタリングターゲットを使用してC u - G a 二元系合金膜をスパッタリング成膜し、次いで、得られたI n 膜及びC u - G a 二元系合金膜からなる積層プリカーサ膜をS e 雰囲気中で熱処理してC I G S 膜を形成する方法としては、セレン化法が採用されている。

[0004] セレン化法では、I n 膜とC u - G a 二元系合金膜の成膜順序は逆でもよ

い。例えば、特許文献1に記載のセレン化法では、Cu-Ga合金を厚さ約500nmにスパッタリング成膜し、その膜上に、In膜を厚さ約500nmにスパッタリングした積層膜を形成し、これを500℃のH₂Seガス中で加熱し、SeをCuGaInに拡散させ、Cu-In-Ga-Se化合物膜を形成している。

このセレン化法による場合には、Cu-Ga合金スパッタリングターゲットは、Cu-In-Ga-Se化合物膜(CIGS膜)を光吸収層に用いたCIGS系太陽電池を製造するために、必須なものである。

[0005] ところで、カルコパイライト系のCIGS膜は、InとGaの比によってバンドギャップが変化して、光の吸収波長が変動すること、例えば、Ga比が高くなると、光の吸収波長が低波長側へシフトすることが知られている。そこで、Inを含まないCu-Ga-Se₂化合物膜による薄膜型太陽電池は、CIGS系薄膜型太陽電池のタンデム構造におけるトップセルとしての応用が期待されている。そのため、Cu-Ga-Se₂化合物膜を成膜するため、高濃度のGaを含有したCu-Ga合金スパッタリングターゲットが要求される。

[0006] この高濃度のGaを含有したCu-Ga合金スパッタリングターゲットは、種々提案されている(例えば、特許文献2、3を参照)。特許文献2には、複数の相を含むCu-Ga合金であって、40重量%以上60重量%以下のGaを含み、残部がCu及び不可避免の不純物からなり、その複数相には、Gaを80重量%以上含む偏析相を含んだCu-Ga合金スパッタリングターゲットが開示されている。また、特許文献3には、平均組成が32重量%以上45重量%以下のGaと、残部がCu、不可避免の不純物、及び不可避免な空隙とからなるCu-Ga合金材で構成され、65重量%以上のガリウムを含むCu-Ga合金相が、γ1相、γ2相、及びγ3相のうちの少なくとも一つの相を含んだCu-Ga合金スパッタリングターゲットが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特開平10-135495号公報（A）

特許文献2：日本国特開2010-280944号公報（A）

特許文献3：日本国特開2011-241452号公報（A）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上記の従来技術によるCu-Ga合金スパッタリングターゲットには、以下の課題が残されている。

即ち、特許文献2に開示されたCu-Ga合金スパッタリングターゲットにおけるCu-Ga合金は、原料を溶融した後に、溶融した原料を急冷凝固することにより製造される。具体的には、40重量%以上60重量%以下のGaを含み、残部がCu及び不可避免の不純物からなる混合物を溶解炉中において加熱して溶融させる溶融工程、溶融した混合物を254℃まで冷却し、Cu-Ga合金の γ 3相が、溶融させた混合物中に凝固して形成される冷却工程、続いて、冷却工程において温度が254℃に達した後、水冷鋳型又はルツボに対して、200℃以上254℃未満の温度で熱処理を施し、 γ 3相の間にCu-Ga合金の ϵ 相を析出させる熱処理工程、を経ることにより、80重量%以上のGaを含有する偏析相を含むCu-Ga合金（ γ 3相と ϵ 相とを含む）が製造される。

[0009] しかしながら、特許文献2によるCu-Ga合金スパッタリングターゲットには、Gaが高濃度に含有されてはいるが、比較的加工性に乏しいGa：80重量%以上含む偏析相が存在するため、スパッタリングターゲットを加工する際に、この偏析相を起点として割れが発生しやすいという問題がある。また、Cu-Ga合金に、Na等のアルカリ金属を添加したスパッタリングターゲットでも、上記と同様な課題がある。

[0010] また、特許文献3に開示されたCu-Ga合金スパッタリングターゲットでは、特許文献2に記載のような偏析相を減らすため、47重量%未満の銅を含む領域の体積のCu-Ga合金材全体の体積に占める割合が2%以下の

Cu-Ga合金材を提案している。この場合、47重量%未満の銅を含む領域を除いた部分は、32重量%から53重量%以下のガリウムを含む領域となる。即ち、ガリウムの割合が32重量%以上になると脆性を有する γ 相が主相となってしまうため、スパッタリングターゲット製造時の加工の際に、割れや欠けが発生しやすいという問題がある。

[0011] 本願発明は、前述の課題に鑑みてなされたもので、高濃度のGaを含有していても、加工の際に割れ難いCu-Ga合金スパッタリングターゲット及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本願発明は、前記課題を解決するために、以下の態様を採用した。

(1) 本願発明の一態様のスパッタリングターゲット（以下、「本願発明のスパッタリングターゲット」と称する）は、30.0～67.0原子%のGaを含有し、残部がCu及び不可避不純物からなる成分組成を有し、Cu-Ga合金の γ 相マトリックス中に、Cu-Ga合金の θ 相が分散している組織を備えた焼結体からなることを特徴とする。

(2) 前記(1)のスパッタリングターゲットにおいて、前記 γ 相の平均結晶粒径が、5.0～50.0 μm であることを特徴とする。

(3) 前記(1)のスパッタリングターゲットにおいて、前記 θ 相の平均結晶粒径が、5.0～100.0 μm であることを特徴とする。

(4) 前記(1)乃至(3)のいずれかのスパッタリングターゲットにおいて、スパッタ面のX線回折(XRD)パターンで得られた前記 γ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度に対する前記 θ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度の比が、0.01～10.0であることを特徴とする。

(5) 前記(1)乃至(4)のいずれかのスパッタリングターゲットにおいて、さらに、Naを0.05～15原子%の範囲内で含有することを特徴とする。

(6) 前記(5)のスパッタリングターゲットにおける前記Naは、フッ化ナトリウム、硫化ナトリウム、セレン化ナトリウムのうち少なくとも1種

のN a化合物の状態で含有されていることを特徴とする。

(7) 本願発明の他態様は、前記(1)乃至(4)のいずれかのスパッタリングターゲットの製造方法(以下、「本願発明のスパッタリングターゲットの製造方法と称する」)であり、40.0～67.0原子%、好ましくは42.6～67.0原子%のGaを含有し、残部がCu及び不可避不純物からなるCu-Ga合金粉末であって、X線回折(XRD)パターンで得られた前記 γ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度に対する前記 θ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度の比が、0.01～10.0である粉末を、非酸化雰囲気若しくは還元性雰囲気中で、前記主ピーク強度の比が0.5以下の場合には、焼成温度を254℃以上450℃以下、好ましくは254℃以上400℃未満で、主ピーク強度の比が0.5より大きい場合には、焼成温度を254℃未満で焼結して焼結体を作製する工程を有していることを特徴とする。

(8) 本願発明の他態様は、前記(1)乃至(4)のいずれかのスパッタリングターゲットの製造方法(以下、「本願発明のスパッタリングターゲットの製造方法と称する」)であり、 γ 相($\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$: $x=0.295\sim0.426$)からなる原料粉と θ 相($\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$: $x=0.646\sim0.667$)からなる原料粉を、 θ 相からなる原料粉の混合比率を35%以下、好ましくは30%以下で、かつ、30.0～42.6原子%のGaを含有し、残部がCu及び不可避不純物からなる成分組成となるように混合した混合粉末を、非酸化雰囲気若しくは還元性雰囲気中で、温度: 150～400℃で焼結して焼結体を作製する工程を有していることを特徴とする。

発明の効果

[0013] 本願発明によれば、以下の効果を奏する。

即ち、本願発明に係るスパッタリングターゲットによれば、30.0～67.0原子%のGaを含有し、残部がCu及び不可避不純物からなる成分組成を有する焼結体は、Cu-Ga合金の γ 相マトリックス中に、Cu-Ga合金の θ 相が分散している組織を備えているので、Cu-Ga合金焼結体中

において、 γ 相の結晶粒の肥大化を抑制でき、ターゲット加工時の割れ発生を低減することができる。

[0014] また、本願発明のスパッタリングターゲットの製造方法によれば、40.0～67.0原子%、好ましくは42.6～67.0原子%のGaを含有し、残部がCu及び不可避不純物からなるCu-Ga合金のアトマイズ粉末を、還元性雰囲気中で温度：150～450℃、好ましくは150～400℃で焼結して焼結体を作製する工程を有し、或いは、 γ 相($\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ ： $x=0.295\sim0.426$)からなる原料粉と θ 相($\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ ： $x=0.646\sim0.667$)からなる原料粉を、30.0～42.6原子%のGaを含有し、残部がCu及び不可避不純物からなる成分組成となるように混合した原料粉末を、非酸化雰囲気若しくは還元性雰囲気中で、温度：150～400℃で焼結して焼結体を作製する工程を有しているので、Cu-Ga合金の γ 相マトリックス中に、Cu-Ga合金の θ 相が分散している組織を備え、特に好ましくは、前記 γ 相の平均粒径が、5.0～50.0 μm であり、さらに好ましくは、X線回折(XRD)パターンで得られた前記 γ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度に対する θ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度の比(θ 相強度/ γ 相強度)が、0.01～10.0である焼結体を得ることができる。

[0015] したがって、本願発明の一態様である高濃度Gaを含有するCu-Ga合金スパッタリングターゲットは、加工の際に割れ難くなり、ターゲット製造の歩留まりを向上させることができ、このスパッタリングターゲットを用いてスパッタリング成膜すると、高濃度のGaを含有するCIGS薄膜型太陽電池の光吸収層を成膜でき、光吸収層中の光電変換効率の向上に寄与することができ、発電効率の高い太陽電池を製造することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1] Cu-Ga合金に係る状態図である。

[図2] 本願発明の一実施形態のスパッタリングターゲットのX線回折パターンである。

[図3]本願発明の一実施形態のスパッタリングターゲットの組成像の写真である。

[図4]比較例のスパッタリングターゲットのX線回折パターンである。

[図5]比較例のスパッタリングターゲットの組成像の写真である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本願発明に係るスパッタリングターゲット及びその製造方法の実施形態を説明する。

[0018] 実施形態のスパッタリングターゲットは、30.0～67.0原子%のGaを含有し、残部がCu及び不可避不純物からなる成分組成を有しており、Cu-Ga合金の γ 相マトリックス中に、Cu-Ga合金の θ 相が分散している組織を備えている焼結体からなることを特徴としている。ここで、 γ 相マトリックス中に θ 相が分散している組織とは、焼結体中において、焼結の際に析出した γ 相と θ 相とが共存し、 γ 相及び θ 相のうち、一方の相がもう片方の相を囲む状態であって、かつ、それぞれの相がマクロに集合することなく分散している状態のことを指す。

[0019] 本実施形態において、Gaの含有量を、30.0～67.0原子%の範囲にする根拠は、Gaの含有量が30.0原子%未満であると、 θ 相がほとんど消失し、組織が実質的に γ 相単相になってしまい、ターゲット加工性が急激に悪くなるからであり、一方、その含有量が、67.0原子%を超えると、 θ 相は存在するが、純Ga（融点が29.6℃）が生成してしまい、ターゲット切削加工中の熱によって、Gaの溶け出しが発生し、この溶け出したGaを起点として、ターゲット割れが発生してしまうからである。

[0020] なお、本実施形態における前記 γ 相及び θ 相は、本明細書に添付した図1に示されるCu-Ga合金に係る状態図 [Binary Alloy Phase Diagrams(第2版), Copyright 1990 by ASM International(R), ISBN : 0-87170-405-6の1410頁に記載されているP. R. SubramanianとD. E. LaughlinとによるCu-Ga系の項目を参照] における γ 相 ($\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$: $x=0.295\sim0.426$) 及び θ 相 ($\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$: $x=0.646\sim0.667$) にそ

れぞれ対応している。ここで、本実施形態における前記 γ 相は、図1に示される状態図における γ と $\gamma_1 \sim \gamma_3$ を含む。

[0021] ここで、本実施形態のスputタリングターゲットの代表例として、Gaの含有量が50.0原子%のCu-Ga合金のアトマイズ粉を、10L/minでArガスを流しつつ、50MPaの圧力、165℃の焼成温度で2時間保持してホットプレス焼結して得たCu-Ga合金焼結体からなるスputタリングターゲットを例にとり、その組織を図2と図3を用いて説明する。図2は、上記のスputタリングターゲットにX線回折(XRD)による分析を実施して得たX線回折(XRD)パターンである。図3は、上記のスputタリングターゲットに電子線プローブマイクロ分析(EPMA)を実施し、得られた組成像(COMPO像)の写真である。

[0022] 図2のXRDパターンからわかるように、上記のスputタリングターゲットから、Cu-Ga合金の γ 相(Cu₉Ga₄相)に帰属する回折ピークと θ 相(CuGa₂相)に帰属する回折ピークの両方が観察された。 γ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度に対する θ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度の比(θ 相強度/ γ 相強度:「 θ 相の割合」とも称す。)は、0.80であった。また、図3のCOMPO像の写真から、上記のスputタリングターゲットは、 γ 相と θ 相との2相がそれぞれ分散した状態で存在していることが明確にわかる。また、図3に示したCOMPO像の写真においては、最も白い部分がGaの含有量が相対的に高い領域を示しており、同図中で矢示したように、淡い灰色の領域が、 θ 相であり、濃い灰色の領域が、 γ 相である。

以上から、上記のスputタリングターゲットは、 γ 相のマトリックス中に、相対的にGaが多く含有されている θ 相が存在する結晶組織を有していることが分かる。なお、スputタリングターゲット中に、NaあるいはKが添加された場合でも、上記と同様に、その結晶組織は、 γ 相と θ 相との2相共存組織を有する。

[0023] スputタリングターゲットの結晶組織中に、 γ 相と θ 相との2相が共存す

る理由は、原料のCu-Ga合金粉末のX線回折（XRD）パターンで得られた前記θ相に帰属する回折ピークの主ピーク強度と前記γ相に帰属する回折ピークの主ピーク強度との比が、0.01～10.0であるためである。原料のCu-Ga合金中のθ相が少ない場合、具体的には、上記θ相の割合が0.5以下の場合、焼成温度を254℃以上に設定することで、焼成の際にCu-Ga合金粉末からθ相の液相が出現し、所謂、液相焼結となるため、緻密化が容易に起こり、低温ホットプレスによる粉末焼結でありながら高密度な焼結体からなるスパッタリングターゲットが得られる。その焼結体が冷却される過程において、254℃付近でθ相の析出が起こる。原料のCu-Ga合金中のθ相が多い場合、具体的には、上記θ相の割合が0.5を超える場合、焼成温度を254℃未満に設定することで、θ相からの液相の析出がないため、原料のCu-Ga合金中のθ相が保持される。このとき、焼成温度を254℃以上に設定すると、θ相からの液相量が多すぎるため、焼結体の形状を保持することが困難である。

- [0024] また、前記θ相の割合が0.5を超える場合、即ち、θ相（ $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$: $x = 0.646 \sim 0.667$ ）からなる原料粉の場合においては、原料のCu-Ga合金中にθ相を含まない、即ち、γ相（ $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$: $x = 0.295 \sim 0.426$ ）からなる第二のCu-Ga合金原料粉とを、30.0～42.6原子%のGaを含有し、残部がCu及び不可避不純物からなる成分組成となるように混合した原料粉を用いることで、θ相からなるCu-Ga合金原料粉から、γ相からなるCu-Ga合金原料粉へのGaの拡散が起こり、Gaの液相の析出を抑制することが可能となり、254℃以上の焼結温度においても焼結体を得ることができる。このとき、前記θ相の割合が0.5を超えるCu-Ga合金原料粉の混合比率は30%以下であることが好ましい。混合比率が30%を超えると、θ相からなるCu-Ga合金原料粉からγ相からなるCu-Ga合金原料粉へのGaの拡散があったとしても、θ相からの液相量が多すぎるため焼結体の形状を保持することが困難である。

γ 相と θ 相の2相が共存する利点は、 θ 相の存在によって、 γ 相の結晶粒の肥大化が抑制され、ターゲット組織中の平均結晶粒径が小さくなり、スパッタリングターゲットの加工の際に割れ難いものとなる。

[0025] 以上の本実施形態のスパッタリングターゲットと比較するための例として、Gaの含有量が33.0原子%のCu-Ga合金のアトマイズ粉を、10 L/minでArガスを流しつつ、60 MPaの圧力、700℃の焼成温度で2時間保持してホットプレス焼結したCu-Ga合金焼結体について、X線回折(XRD)による分析を実施し、その測定結果を、図4のXRDパターンを示し、更には、電子線プローブマイクロ分析(EPMA)を実施し、得られた組成像(COMP O像)の写真を、図5に示した。図4のXRDパターンでは、Cu-Ga合金の γ 相に帰属する回折ピークが観察されるのみであり、図5のCOMP O像の写真でも、画像全体が灰色を呈しており、濃淡がほとんど見られない。なお、像中に存在する黒点は、ポアである。これらのことから、この例によるスパッタリングターゲットにおける焼結体では、そのマトリックスの主相は、 γ 相の単一相で形成され、相対的にGaが多く含有されている θ 相が存在していないことが分かる。

[0026] また、本実施形態のスパッタリングターゲットでは、前記 γ 相の平均結晶粒径が、5.0~50.0 μm であり、前記 θ 相の平均結晶粒径が、5.0~100.0 μm であり、さらには、X線回折(XRD)パターンで得られた γ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度に対する θ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度の比(θ 相強度/ γ 相強度)が、0.01~10.0の範囲であることが好ましい。

即ち、本実施形態のスパッタリングターゲットにおける γ 相の平均結晶粒径が、50.0 μm を、更には、 θ 相の平均結晶粒径が、100.0 μm を超えると、スパッタリングターゲット製造後の加工の際に、チッピング(割れや欠け)が発生しやすくなる。さらに、そのスパッタリングターゲット中で、 γ 相と θ 相との2相が共存することを表すための θ 相割合を、0.01~10.0の範囲とすると、 θ 相の存在によって、 γ 相の結晶粒の肥大化が

抑制されるので、スパッタリングターゲットの加工の際に割れ難いものとすることができる。

[0027] さらに、本実施形態のスパッタリングターゲットは、太陽電池の光吸収層となるCIGS膜を形成するときに使用され得るので、その光電変換効率を高めるため、このスパッタリングターゲットに、Naを、0.05～15原子%含有させ、さらには、そのNaを、フッ化ナトリウム、硫化ナトリウム、セレン化ナトリウムのうち少なくとも1種のNa化合物の状態で含有させてもよい。このスパッタリングターゲットに、Naの代わりに、Kを、0.05～15原子%含有させ、そのKを、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫化カリウム、セレン化カリウム、ニオブ酸カリウムのうち少なくとも1種のK化合物の状態で含有させることもできる。また、NaとKは同時に添加してもよく、その場合NaとKの合計が0.05～15原子%とする。

[0028] 次に、本実施形態に係るスパッタリングターゲットの製造方法について説明する。

本実施形態に係るスパッタリングターゲットの製造方法は、上記実施形態のスパッタリングターゲットを製造する方法であって、40.0～67.0原子%のGaを含有し、残部がCu及び不可避不純物からなるCu-Ga合金粉末であって、X線回折(XRD)パターンで得られた γ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度に対する θ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度の比(θ 相強度/ γ 相強度)が、0.01～10.0である粉末を、非酸化性雰囲気若しくは還元性雰囲気中で、前記主ピーク強度の比が0.5以下の場合には、焼成温度を254℃以上450℃以下で、主ピーク強度の比が0.5より大きい場合には、焼成温度を254℃未満で焼結して焼結体を作製する工程を有していることを特徴としている。

即ち、このスパッタリングターゲットの製造方法では、Cu-Ga合金粉末を用いることで、焼結体中の結晶粒径を調整しやすくした。また、X線回折(XRD)パターンで得られた γ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度

に対する θ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度の比（ θ 相強度／ γ 相強度）を、0.01～10.0にし、さらに、そのスパッタリングターゲットに係る焼結体を得るときの焼結温度を、150～450℃の範囲としたので、その焼結体において、Cu-Ga合金の γ 相マトリックス中に、Cu-Ga合金の θ 相が分散した組織とすることができ、前記 γ 相の平均結晶粒径を、50.0 μ m以下にすることができる。

[0029] さらに、本実施形態に係るスパッタリングターゲットの別の製造方法は、上記のスパッタリングターゲットを製造する方法であって、 γ 相（ $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ ： $x=0.295\sim0.426$ ）からなる原料粉と θ 相（ $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ ： $x=0.646\sim0.667$ ）からなる原料粉を、30.0～42.6原子%のGaを含有し、残部がCu及び不可避不純物からなる成分組成となるように混合した混合粉末を、非酸化雰囲気若しくは還元性雰囲気中で、温度：150～400℃で焼結して焼結体を作製する工程を有していることを特徴としている。

即ち、このスパッタリングターゲットの製造方法では、 γ 相（ $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ ： $x=0.295\sim0.426$ ）からなる原料粉と θ 相（ $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ ： $x=0.646\sim0.667$ ）からなる原料粉を用いることで、焼結体において、30.0～42.6原子%のGaを含有した組成においても、Cu-Ga合金の γ 相マトリックス中に、Cu-Ga合金の θ 相をより分散した組織とすることができ、前記 γ 相の平均結晶粒径を、50.0 μ m以下にすることができる。

[0030] 本実施形態のCu-Ga二元系スパッタリングターゲットの製造手順は、例えば、合金粉末として、Cu金属塊と、Ga金属塊と、これらを所定量に秤量し、それぞれを坩堝内で溶解した後、ガスアトマイズ法により、原料粉末を作製する工程と、該原料粉末と必要に応じてNa化合物原料粉、K化合物原料粉とを非酸化雰囲気中で混合させる工程と、該原料粉末を非酸化雰囲気若しくは還元性雰囲気中で、低温で焼結させる工程と、該焼結工程で得られた焼結体の表面を切削する工程と、を有している。

ここで、原料粉末を作製する工程では、原料粉末であるCu-Ga合金アトマイズ粉末が、カーボン坩堝にCu金属塊と、Ga金属塊とを所定の組成比でそれぞれ充填し、Arガスによるガスアトマイズ法で調製される。

低温で焼結させる工程では、ホットプレス、熱間等方加圧焼結及び常圧焼結のいずれかが用いられ、その焼結する時の保持温度を、150～450℃の範囲内で設定した。非酸化雰囲気は、Ar雰囲気、真空雰囲気などの酸素を含まない雰囲気をいう。還元性雰囲気は、H₂、COなどの還元性ガスを含む雰囲気をいう。

[0031] 焼結体の表面を切削する工程では、得られた焼結体の表面部と外周部とを旋盤加工して直径50mm、厚み6mmのスputteringターゲットを作製する。

[0032] 次に、加工後のスputteringターゲットを、Inを半田としてCu又はsus（ステンレス）またはその他金属（例えば、Mo）からなるバッキングプレートにボンディングし、スputteringに供する。

なお、加工済みのターゲットを保管する際には、酸化、吸湿を防止するため、ターゲット全体を真空パック又は不活性ガス置換したパックを施すことが好ましい。

[0033] このように作製したスputteringターゲットは、Arガスをスパッタガスとして用いるDCマグネトロンスputtering装置に供する。このときの直流（DC）スputteringは、パルス電圧を付加するパルスDC電源を用いることでもよいし、パルスなしのDC電源でも可能である。

[0034] 本実施形態では、上記の製造手順により、Cu-Ga合金の焼結体におけるγ相マトリックス中に、θ相を分散させるようにした。このγ相とθ相との2相が共存する理由は、原料のCu-Ga合金粉末のX線回折（XRD）パターンで得られたγ相に帰属する回折ピークの主ピーク強度に対するθ相に帰属する回折ピークの主ピーク強度の比（θ相強度／γ相強度＝θ相の割合）が、0.01～10.0であるためである。原料のCu-Ga合金中のθ相が少ない場合、具体的には、上記θ相の割合が0.5以下の場合、焼成

温度を254℃以上に設定することで、焼成の際にCu-Ga合金粉末から θ 相の液相が出現し、所謂、液相焼結となるため、緻密化が容易に起こり、低温ホットプレスによる粉末焼結でありながら高密度な焼結体を得られる。その焼結体が冷却される過程において、254℃付近で、 θ 相の析出が起こる。原料のCu-Ga合金中の θ 相が多い場合、具体的には、上記 θ 相の割合が0.5を超える場合、焼成温度を254℃未満に設定することで、 θ 相からの液相の析出がないため、原料のCu-Ga合金中の θ 相が保持される。このとき、焼成温度を254℃以上に設定すると、 θ 相からの液相量が多すぎるため、焼結体の形状を保持することが困難である。前述の「Binary Alloy Phase Diagrams（第2版）」に記載されたCu-Ga系状態図によると、この相分離はGaの原子比率が42.6%以上の場合には必ず起こると予想される。また、Gaの原子比率が30.0～42.6%の場合においても、原料粉として γ 相（ $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ ： $x=0.295\sim0.426$ ）からなる原料粉と θ 相（ $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ ： $x=0.646\sim0.667$ ）からなる原料粉を用いることで、Cu-Ga合金の γ 相マトリックス中に、Cu-Ga合金の θ 相が分散した組織とすることができる。2相共存の利点は、 θ 相の存在によって、 γ 相の結晶粒の肥大化が抑制され、ターゲット組織の平均粒径が小さくなり、スパッタリングターゲットの加工の際に割れ難いものとなる。

[0035] 次に、本実施形態に係るスパッタリングターゲット及びその製造方法について、実施例及び比較例により、具体的に説明する。

実施例

[0036] 先ず、4N（純度99.99%）のCu金属塊と、4N（純度99.99%）のGa金属塊を用意した。表1に示されるような成分組成で全体重量が1200gとなるように秤量し、それぞれをカーボン坩堝に充填して溶解した後、Arガスによるガスアトマイズ法により、Ga含有量が調整された原料粉A及び原料粉Bを作製し、これらの原料粉末を125 μm の篩にかけて分級した。ガスアトマイズの条件として、溶解時の温度を1000～120

0℃、噴射ガス圧を28 kgf/cm²、ノズル径を1.5 mmとした。

[0037] 実施例1、3、5、9、15、16では、上述のガスアトマイズ法により作製され、 θ 相(Cu_{1-x}Ga_x: x=0.646~0.667)が、表1に記載の θ 相割合で、 γ 相マトリックス中に分散された組織を有する原料粉Aを使用してCuGa原料粉末とした(混合比率100%)。

実施例2、4、10、13では、 θ 相が、表1に記載の θ 相割合で、 γ 相マトリックス中に分散された組織を有する原料粉Aと、 γ 相(Cu_{1-x}Ga_x: x=0.295~0.426)の単一相からなる原料粉Bとを、表1に記載の混合比率で秤量した後、ロッキングミキサーにより混合し、CuGa原料粉末を得た。ロッキングミキサーによる混合条件は、回転数72 rpm、混合時間を30分とした。

実施例6、7では、原料粉Aと表2に示されるNa添加剤とを、表1に記載の原料粉Aと表2に記載のNa添加剤の混合比率で秤量した後、ロッキングミキサーにより混合し、原料粉末を得た。また、実施例8、11では、原料粉Aと原料粉Bとを、表1に記載の混合比率にて秤量してロッキングミキサーにより混合して得た混合物に、表2に示されるNa添加剤を、表2に記載の混合比率にて加えた後、ロッキングミキサーにより混合し、CuGa原料粉末を得た。Na添加剤としては、3N(純度99.9%)のNa化合物粉末を用いた。

実施例14、19~23では、原料粉Aと表2に示されるK添加剤とを、表1に記載の原料粉Aの混合比率と表2に記載のK添加剤の混合比率にて秤量し、ロッキングミキサーにより混合して、原料粉末を得た。

実施例17では、原料粉Aと原料粉Bと表2に示されるK添加剤とを、表1に示される原料粉Aと原料粉Bの混合比率と表2に示されるK添加剤の混合比率で秤量した後、ロッキングミキサーにより混合し、原料粉末を得た。

実施例18では、原料粉Aと表2に示されるNa添加剤とK添加剤とを、表1に示される原料粉Aの混合比率と表2に示されるNa添加剤とK添加剤の混合比率で秤量し、ロッキングミキサーにより混合して、原料粉末を得た。

。

[0038] 上記混合で得られたCuGa原料粉末について、成分組成の分析を行った結果が、表2の「CuGa原料粉組成」欄に示されている。ここで、Cuに関しては、「残部」と表記したが、この残部には、F、Cl、Br、I、S、Se、Nb、Oの成分が除かれている。

[0039] 次いで、作製された原料粉末を100g秤量し、表3に示される焼結条件に従って焼結し、Cu-Ga合金焼結体を得た。得られた焼結体の表面部と外周部とを旋盤加工して直径50mm、厚み6mmの実施例1～23のスパッタリングターゲットを作製した。なお、上記θ相の割合の求め方については、後述するが、 $I_{\theta bs}$ (θ相) をθ相(102)面の測定ピーク強度、 $I_{\gamma bs}$ (γ相) をγ相(330)面の測定ピーク強度とすると、 $I_{\theta bs}$ (θ相) / $I_{\gamma bs}$ (γ相) で求められる。また、実施例14は、Na化合物の代わりに、K化合物を添加する場合の代表例を示しており、Naの添加の場合と同様に、ロッキングミキサーにより混合する際に、先に得られたCuGa原料粉末と、表2に示される混合比率によるK化合物粉末(KF)とを用意して混合した。実施例18の場合も、同様にして、Na化合物粉末(NaF)とK化合物粉末(KCl)とを用意し、混合した。

[0040] [比較例]

一方、比較例として、上記実施例の範囲から外れた条件に基づいて焼結された焼成体を得て、比較例1～4のCu-Ga合金スパッタリングターゲットを作製した。

比較例1は、原料粉AにおけるGaの含有量が実施例の場合に比較して少なく、かつ、θ相割合が低く、本願発明のスパッタリングターゲットの製造方法における温度範囲外の高い温度でホットプレスした場合であり、比較例2は、原料粉AにおけるGaの含有量が実施例の場合に比較して多く、γ相が無い場合であり、そして、比較例3は、原料粉A及び原料粉Bを使用した場合であるが、原料粉Bの混合割合が高く、CuGa原料粉末におけるGaの含有量が、実施例の場合に比較して少ない場合である。また、比較例4は

、原料粉A及び原料粉Bを使用した場合であるが、原料粉Aの混合割合が高い場合である。

[0041] [表1]

	原料粉A					原料粉B			
	組成		平均 粒径 (μm)	θ 相 割合	混合 比率 (%)	組成		平均 粒径 (μm)	混合 比率 (%)
	Ga (at%)	Cu				Ga (at%)	Cu		
実施例1	50.0	残部	5.3	0.91	100.0				
実施例2	66.0	残部	23.5	1.34	10.3	37.0	残部	12.6	89.7
実施例3	55.0	残部	4.4	1.78	100.0				
実施例4	66.0	残部	7.5	1.25	6.1	33.0	残部	7.2	93.9
実施例5	65.0	残部	8.7	9.99	100.0				
実施例6	55.0	残部	4.8	1.54	99.2				
実施例7	50.0	残部	6.6	0.91	98.2				
実施例8	66.0	残部	7.5	1.25	13.1	35.0	残部	11.9	67.9
実施例9	50.0	残部	45.3	0.75	100.0				
実施例10	66.0	残部	23.5	1.25	8.3	30.0	残部	25.8	91.7
実施例11	66.0	残部	15.6	1.34	27.3	30.0	残部	23.4	70.9
実施例12	66.0	残部	4.5	1.21	27.8	30.0	残部	20.6	72.2
実施例13	66.0	残部	103.1	1.10	27.8	30.0	残部	20.6	72.2
実施例14	50.0	残部	45.3	0.82	98.5				
実施例15	50.0	残部	254.0	0.88	100.0				
実施例16	40.0	残部	32.9	0.12	100.0				
実施例17	66.0	残部	15.6	1.34	31.4	35	残部	11.9	66.0
実施例18	50.0	残部	45.3	0.82	97.3				
実施例19	55.0	残部	4.8	1.54	93.9				
実施例20	50.0	残部	45.3	0.75	95.8				
実施例21	55.0	残部	4.8	1.54	95.8				
実施例22	50.0	残部	5.3	0.91	99.0				
実施例23	50.0	残部	45.3	0.75	95.4				
比較例1	33.0	残部	8.5	—	100.0				
比較例2	70.0	残部	6.6	γ 相無	100.0				
比較例3	66.0	残部	20.7	1.21	1.4	29.0	残部	15.8	98.6
比較例4	66.0	残部	23.5	1.34	32.3	35.0	残部	23.4	67.7

[0042]

[表2]

	Na添加剤		K添加剤		CuGa原料粉組成			
	化合物	混合比率 (%)	化合物	混合比率 (%)	Ga (at%)	Na (at%)	K (at%)	Cu
実施例1	—	—	—	—	50.0	—	—	残部
実施例2	—	—	—	—	40.0	—	—	残部
実施例3	—	—	—	—	55.0	—	—	残部
実施例4	—	—	—	—	35.0	—	—	残部
実施例5	—	—	—	—	65.0	—	—	残部
実施例6	Na ₂ S	0.8	—	—	54.5	0.5	—	残部
実施例7	NaF	1.8	—	—	49.1	1.0	—	残部
実施例8	Na ₂ Se	19.0	—	—	32.4	7.0	—	残部
実施例9	—	—	—	—	50.0	—	—	残部
実施例10	—	—	—	—	33.0	—	—	残部
実施例11	NaF	1.8	—	—	40.0	1.0	—	残部
実施例12	—	—	—	—	40.0	—	—	残部
実施例13	—	—	—	—	40.0	—	—	残部
実施例14	—	—	KF	1.5	49.3	—	1.0	残部
実施例15	—	—	—	—	50.0	—	—	残部
実施例16	—	—	—	—	40.0	—	—	残部
実施例17	—	—	KCl	2.6	43.8	—	5.0	残部
実施例18	NaF	1.4	KCl	1.3	48.7	2.5	2.5	残部
実施例19	—	—	KBr	6.1	51.7	—	2.0	残部
実施例20	—	—	KI	4.2	47.9	—	1.0	残部
実施例21	—	—	K ₂ S	4.2	52.7	—	3.0	残部
実施例22	—	—	K ₂ Se	1.0	49.5	—	0.5	残部
実施例23	—	—	KNbO ₃	4.6	47.7	—	1.0	残部
比較例1	—	—	—	—	33.0	—	—	残部
比較例2	—	—	—	—	70.0	—	—	残部
比較例3	—	—	—	—	29.5	—	—	残部
比較例4	—	—	—	—	45.0	—	—	残部

[0043]

[表3]

	焼結条件				
	焼結方法	雰囲気	温度 (°C)	保持時間 (hour)	圧力 (MPa)
実施例1	ホットプレス	Ar	165	2	50
実施例2	HIP	真空	350	1	60
実施例3	ホットプレス	Ar	160	2	45
実施例4	常圧焼結	H ₂	400	5	—
実施例5	HIP	真空	150	1	55
実施例6	ホットプレス	Ar	160	2	60
実施例7	常圧焼結	H ₂	165	5	—
実施例8	HIP	真空	340	1	45
実施例9	ホットプレス	真空	160	1	60
実施例10	HIP	真空	350	3	60
実施例11	ホットプレス	真空	340	2	30
実施例12	ホットプレス	真空	350	2	35
実施例13	ホットプレス	真空	340	2	35
実施例14	ホットプレス	真空	160	2	60
実施例15	ホットプレス	Ar	160	2	55
実施例16	ホットプレス	Ar	450	2	50
実施例17	ホットプレス	真空	160	3	60
実施例18	ホットプレス	Ar	160	2	55
実施例19	ホットプレス	真空	165	2	50
実施例20	ホットプレス	Ar	160	1	55
実施例21	HIP	真空	150	2	60
実施例22	ホットプレス	Ar	160	1.5	55
実施例23	ホットプレス	真空	165	2	60
比較例1	ホットプレス	Ar	700	2	60
比較例2	HIP	真空	150	1	50
比較例3	ホットプレス	真空	380	1	60
比較例4	ホットプレス	真空	400	1	60

[0044] 以上のように作製した実施例1～23及び比較例1、3のスパッタリングターゲットに関して、焼結体の密度と、Cu-Ga合金の γ 相、 θ 相に係る平均結晶粒径と、 θ 相の割合と、表面粗さとを測定し、ターゲット組織と、切削時チッピングの発生とを観察し、ターゲット加工性について調べた。なお、比較例2の場合には、加工時にGaが溶出し、割れが発生したため、そして、比較例4の場合には、焼結時に θ 相の溶け出しがあり、成型できなか

ったため、各種の評価を実施しなかった。

[0045] <焼結体密度の測定>

上記実施例 1～23 及び比較例 1、3 のスパッタリングターゲットについて、焼結体の密度を測定した。各焼結体の寸法から算出した体積と重量とを用いて寸法密度 (g/cm^3) を計算して求めた。

この測定結果を、表 4 の「密度 (g/cm^3)」欄に示した。

[0046] < γ 、 θ 相平均結晶粒径の測定>

上記実施例 1～23 及び比較例 1、3 のスパッタリングターゲットについて、Cu-Ga 合金の γ 相及び θ 相に係る平均結晶粒径について測定した。

この測定にあたっては、スパッタリングターゲットから切り出した試料面を鏡面に研磨し、硝酸と純水とからなるエッチング液にてエッチングした後、EPMAにて結晶粒界を判別することができる倍率：50～1000 倍の範囲内の組成像 (COMPO 像) を 5 枚撮る。市販の画像解析ソフト例えば、WinRoof (三谷商事社製) 等により、撮影した画像をモノクロ画像に変換すると共に、しきい値を使用して二値化する。これにより γ 相 (或いは、 θ 相) を黒く表示させ得られた画像の γ 相 (或いは、 θ 相) のうち任意に選択した 20 個の結晶に対して最大外接円を描き、この直径の平均をこの画像での平均結晶粒径とし、さらに 5 枚の画像の平均値を平均結晶粒径とする。

この測定結果を、表 4 の「 γ 相平均結晶粒径 (μm)」欄及び「 θ 相平均結晶粒径 (μm)」欄に示した。

[0047] < θ 相の割合>

上記実施例 1～23 及び比較例 1、3 のスパッタリングターゲットについて、X線回折 (XRD) パターンで得られた前記 θ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度と、前記 γ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度とを測定し、 γ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度に対する θ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度の比を算出して、 θ 相の割合を求めた。なお、回折ピークの主ピーク強度は、 θ 相では (102) 面を、 γ 相では (330) 面の

ピーク強度とした。

このXRDパターンは、スパッタリングターゲットのスパッタ面をSiC-Paper (grit 180) にて湿式研磨、乾燥の後、測定した。この分析に使用した装置及び測定条件を以下に示す。

装置：理学電気社製 (RINT-Ultima/PC)

管球：Cu

管電圧：40 kV

管電流：40 mA

走査範囲 (2θ) : $20^\circ \sim 120^\circ$

スリットサイズ：発散 (DS) 2/3度、散乱 (SS) 2/3度、受光 (RS) 0.8 mm

測定ステップ幅： 2θ で0.02度

スキャンスピード：毎分2度

試料台回転スピード：30 rpm

以上の条件で取得した回折ピークグラフ（例えば、図2）における γ 相の(102)面の強度と θ 相の(330)面強度とから、 θ 相の割合を求めた。即ち、強度比から θ 相の割合を、下記の計算式で求めた。

$$\theta \text{ 相の割合} = I_{\text{o.b.s.}}(\theta \text{ 相}) / I_{\text{o.b.s.}}(\gamma \text{ 相})$$

ここで、 $I_{\text{o.b.s.}}(\theta \text{ 相})$ は、 θ 相(201)面の測定強度、 $I_{\text{o.b.s.}}(\gamma \text{ 相})$ は、 γ 相(330)面の測定強度である。

以上の測定結果を、表4の「 θ 相割合」欄に示した。

[0048] <ターゲット組織の観察>

上記実施例1～23及び比較例1、3のスパッタリングターゲットについて、EPMAによって得られた組成像(COMP O像)の写真から、 γ 相中に θ 相が分散した組織を「A」、 γ 相単一相を「B」として表4の「ターゲット組織」欄に示した。

[0049] <ターゲット加工性の評価>

上記実施例1～23及び比較例1、3のスパッタリングターゲットの加工

性の評価として、切削時のチップング発生と、ターゲット表面の粗さとについて測定した。

（切削時チップング発生の測定）

作製されたスパッタリングターゲットを旋盤加工し、その後に、チップング（割れ又は欠損）の有無を測定し、さらに、加工後のターゲット表面の粗さ（ R_a ：算術平均粗さ）を測定した。旋盤加工の条件としては、回転数 100 rpm 、切り込み量 0.7 mm 、送り 0.097 mm/rev とした。インサートには、市販の超硬材料のものを用了。

この測定結果を、表4の「切削時チップング」欄に示した。表4の同欄では、最大チップングサイズが 0.3 mm 以下の場合を、「S（Smallの略）」、最大チップングサイズが 0.3 mm 超え 0.5 mm 以下の場合を、「M（Mediumの略）」、最大チップングサイズ 0.5 mm 超えの場合を、「L（Largeの略）」と表記し、 0.5 mm 以下を加工性良好とした。

[0050] （表面粗さ R_a の測定）

作製されたスパッタリングターゲットを旋盤加工し、加工後のターゲット表面の粗さ（ R_a ：算術平均粗さ）を表面粗さ測定器（Mitsutoyo社製 Surf Test SV-3000H4）にて測定した。この測定では、触針先端曲率半径 $2\text{ }\mu\text{m}$ 、触針先端角度 60° の針を用い、JIS B 0651：2001に従い、加工跡の線に対して垂直に交わる線分にて測定を行った。

この測定結果を、表4の「表面粗さ R_a (μm)」欄に示した。

[0051]

[表4]

	ターゲット特性						
	密度 (g/cm ³)	γ 相平均 結晶粒径 (μ m)	θ 相平均 結晶粒径 (μ m)	θ 相割合	ターゲット 組織	切削時の チッピング	表面粗さ Ra(μ m)
実施例1	7.21	5.1	9.5	0.83	A	S	0.9
実施例2	7.52	12.4	25.2	0.18	A	M	1.2
実施例3	7.10	4.3	8.2	1.54	A	S	0.7
実施例4	7.66	6.5	13.7	0.03	A	M	1.4
実施例5	6.72	8.5	17.1	9.98	A	S	0.6
実施例6	7.03	4.1	7.5	1.48	A	S	0.8
実施例7	7.11	6.2	11.6	0.81	A	S	1.0
実施例8	7.41	12.0	24.7	0.17	A	M	1.4
実施例9	6.99	44.7	90.7	0.70	A	M	1.1
実施例10	7.89	28.7	26.8	0.07	A	M	1.2
実施例11	7.37	26.3	25.7	1.20	A	S	0.9
実施例12	7.39	20.9	4.7	1.10	A	S	0.7
実施例13	7.30	21.4	105.7	1.05	A	M	1.0
実施例14	7.01	47.2	74.2	0.79	A	S	0.9
実施例15	7.03	248.0	498.4	0.70	A	M	1.6
実施例16	7.27	34.7	31.5	0.11	A	M	1.5
実施例17	7.10	16.5	17.5	1.22	A	S	1.2
実施例18	6.98	44.2	71.2	0.79	A	S	1.3
実施例19	7.01	4.5	8.4	1.43	A	S	0.9
実施例20	7.12	43.2	98.4	0.73	A	M	1.3
実施例21	6.70	4.4	9.7	1.50	A	S	1.0
実施例22	7.14	4.9	10.5	0.84	A	S	0.9
実施例23	7.11	40.6	86.4	0.70	A	M	1.1
比較例1	8.31	5.6	—	0.00	B	L	2.3
比較例2	加工時にGaが溶出し、割れ						
比較例3	7.52	17.4	—	0.00	B	L	3.3
比較例4	焼結時に θ 相の溶け出しがあり、成型できず						

[0052] 表4の結果によれば、本願発明の実施例1～23は、いずれも γ 相の平均粒径が50.0 μ m以下と小さく、X線回折においては、 γ 相と θ 相との2相が観察され、上記 θ 相の割合が、10.0以下であることが確認できた。また、これら実施例では、切削時チッピングに関して、良好な結果が得られ、加工性の向上が確認された。

[0053] これらに対して、比較例1では、原料粉Aを原料粉末とした場合であるが、Ga成分が少なく、本願発明のスパッタリングターゲットの製造方法の温

度範囲を外れた高い温度でホットプレスしたため、 θ 相が生成されず、ターゲット組織が γ 相単一相となり、切削時にチッピングが発生した。また、比較例2では、Gaが、本願発明のスputタリングターゲットおよびスputタリングターゲットの製造方法の組成範囲から外れて多すぎるため、加工時に、Gaが溶出し、ターゲットの割れが発生した。比較例3では、 γ 相の単一相からなる原料粉Bの混合割合が大きいため、 θ 相からなる原料粉Aを用いたとしても、 θ 相が生成されず、ターゲット組織が γ 相単一相となり、切削時にチッピングが発生した。比較例4では、焼結時に θ 相の溶け出しがあり、成型できなかったため、スputタリングターゲットを作製できなかった。この様に、比較例のいずれも、加工性が劣るものであった。

[0054] 以上の結果からわかるように、本願発明のスputタリングターゲットにおいては、Gaの含有量が30.0～67.0原子%の範囲であって、温度：150～400℃で焼結されると、Cu-Ga合金の γ 相に帰属する回折ピークと θ 相に帰属する回折ピークとが両方観察され、 γ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度に対する θ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度の比（ θ 相の割合）が、0.01～10.0の範囲内にあることが確認された。例えば、図3に示されたEPMA画像の写真や、図2に示されたXRD回折結果のグラフからも、 γ 相のマトリックス中に、相対的にGaが多く含有されている θ 相が分散した結晶組織を有していることを確認できた。

従って、本願発明のスputタリングターゲットについて、Cu-Ga合金の焼結体における γ 相マトリックス中に、 θ 相を分散させることにより、加工時のチッピング（割れ、欠け）の発生を抑制できることが分かった。

[0055] なお、本願発明のスputタリングターゲットは、面粗さ：1.5 μm 以下、電気抵抗： $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、金属系不純物濃度：0.1原子%以下、抗折強度：150 MPa以上であることが好ましい。上記各実施例は、いずれもこれらの条件を満たしたものである。

また、本願発明の技術範囲は上記実施形態および上記実施例に限定されるものではなく、本願発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加え

ることが可能である。

例えば、上記実施形態及び上記実施例のスputタリングターゲットは、平板状のものであるが、円筒状のスputタリングターゲットとしても構わない。

産業上の利用可能性

[0056] 加工性の高いCIGS薄膜形成用スputタリングターゲットを提供することができるようになり、高性能太陽電池の生産の効率化に役立つ。

符号の説明

[0057] A θ 相
 B γ 相

請求の範囲

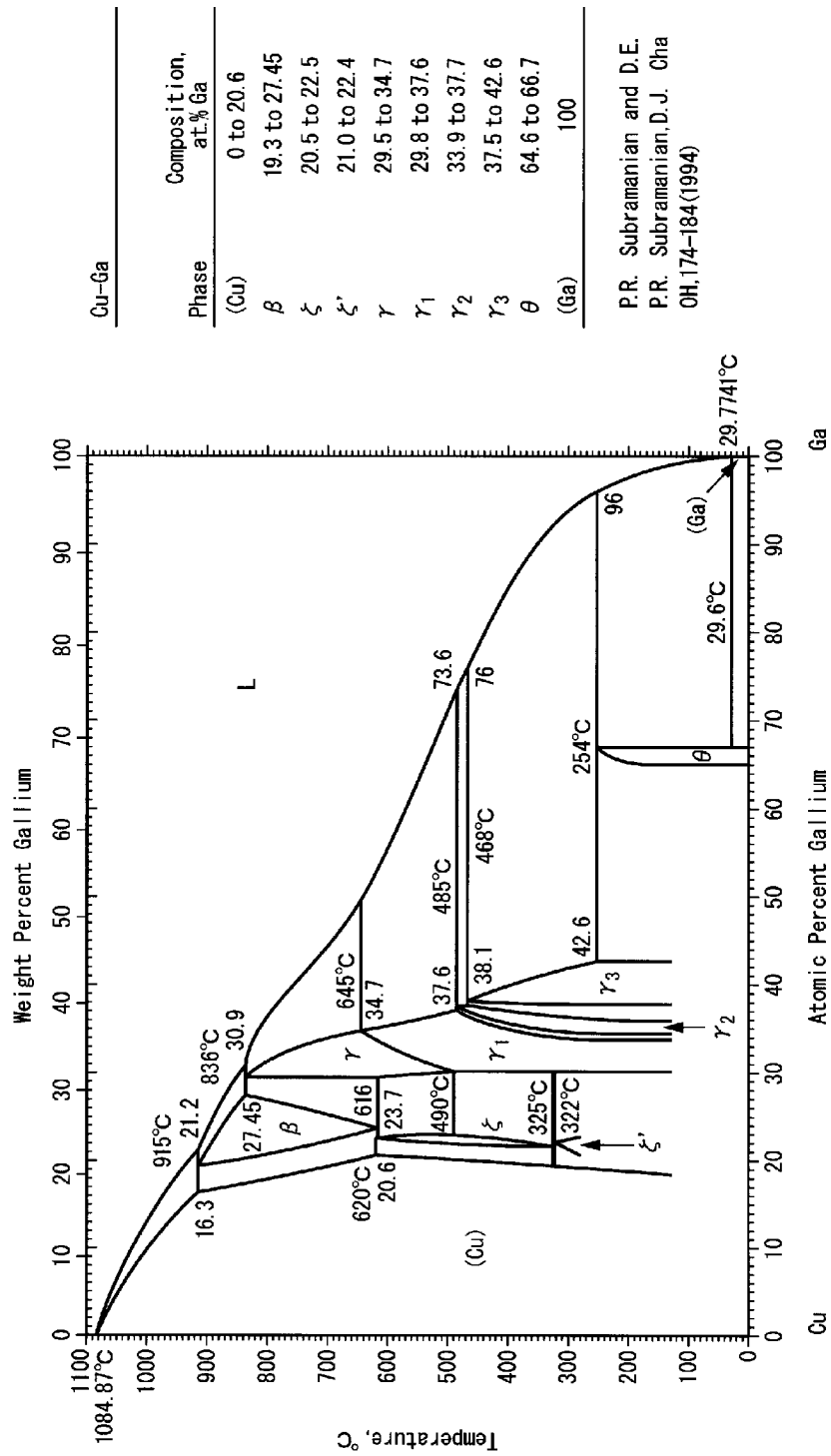
- [請求項1] 30.0～67.0原子%のGaを含有し、残部がCu及び不可避免不純物からなる成分組成を有し、
Cu-Ga合金の γ 相マトリックス中に、Cu-Ga合金の θ 相が分散している組織を備えた焼結体からなることを特徴とするスパッタリングターゲット。
- [請求項2] 前記 γ 相の平均結晶粒径が、5.0～50.0 μ mであることを特徴とする請求項1に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項3] 前記 θ 相の平均結晶粒径が、5.0～100.0 μ mであることを特徴とする請求項1に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項4] スパッタ面のX線回折パターンで得られた前記 γ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度に対する前記 θ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度の比が、0.01～10.0であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項5] さらに、Naを0.05～15原子%の範囲内で含有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項6] 前記Naは、フッ化ナトリウム、硫化ナトリウム、セレン化ナトリウムのうち少なくとも1種のNa化合物の状態で含有されていることを特徴とする請求項5に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項7] 40.0～67.0原子%のGaを含有し、残部がCu及び不可避免不純物からなるCu-Ga合金粉末であって、X線回折パターンで得られた γ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度に対する θ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度の比が、0.01～10.0である粉末を、非酸化雰囲気若しくは還元性雰囲気中で、前記主ピーク強度の比が0.5以下の場合には、焼成温度を254℃以上450℃以下で、主ピーク強度の比が0.5より大きい場合には、焼成温度を254℃未満で焼結して焼結体を作製する工程を有していることを特徴とする

スパッタリングターゲットの製造方法。

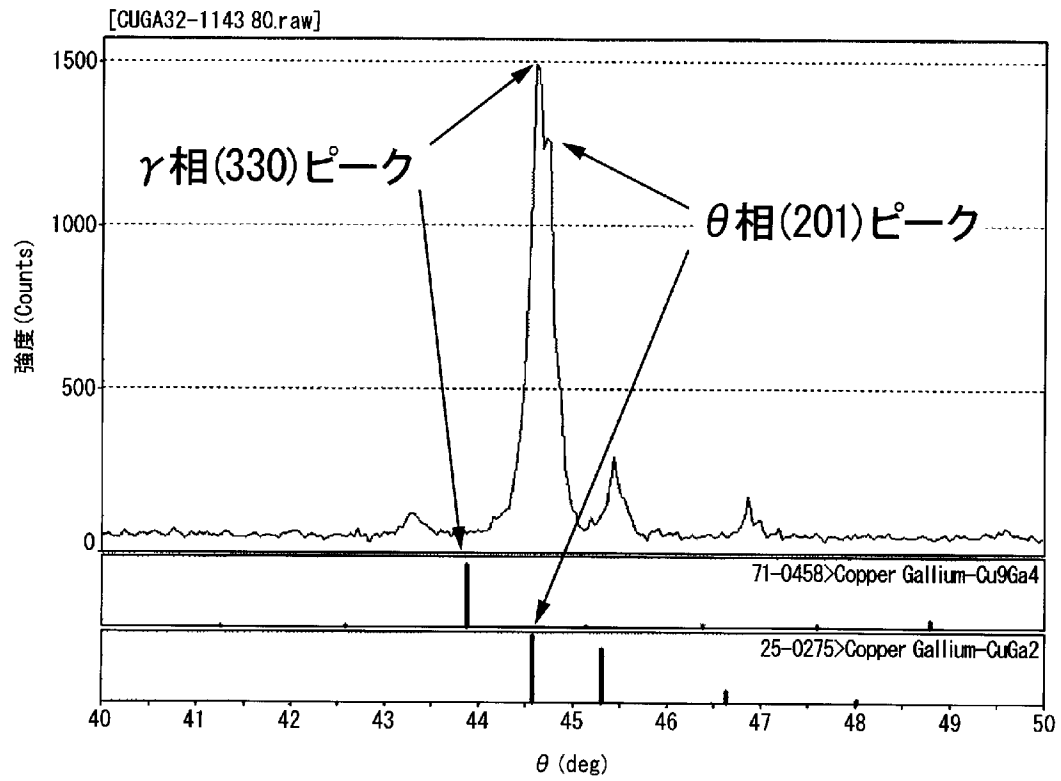
[請求項8]

組成式が $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ 、但し $x = 0.295 \sim 0.426$ で表される $\text{Cu}-\text{Ga}$ 合金の γ 相からなる原料粉と、組成式が $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ 、但し、 $x = 0.646 \sim 0.667$ で表される $\text{Cu}-\text{Ga}$ 合金の θ 相からなる原料粉を、 θ 相からなる原料粉の混合比率を35%以下で、かつ、30.0～42.6原子%の Ga を含有し、残部が Cu 及び不可避不純物からなる成分組成となるように混合した混合粉末を、非酸化雰囲気若しくは還元性雰囲気中で、温度：150～400℃で焼結して焼結体を作製する工程を有していることを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法。

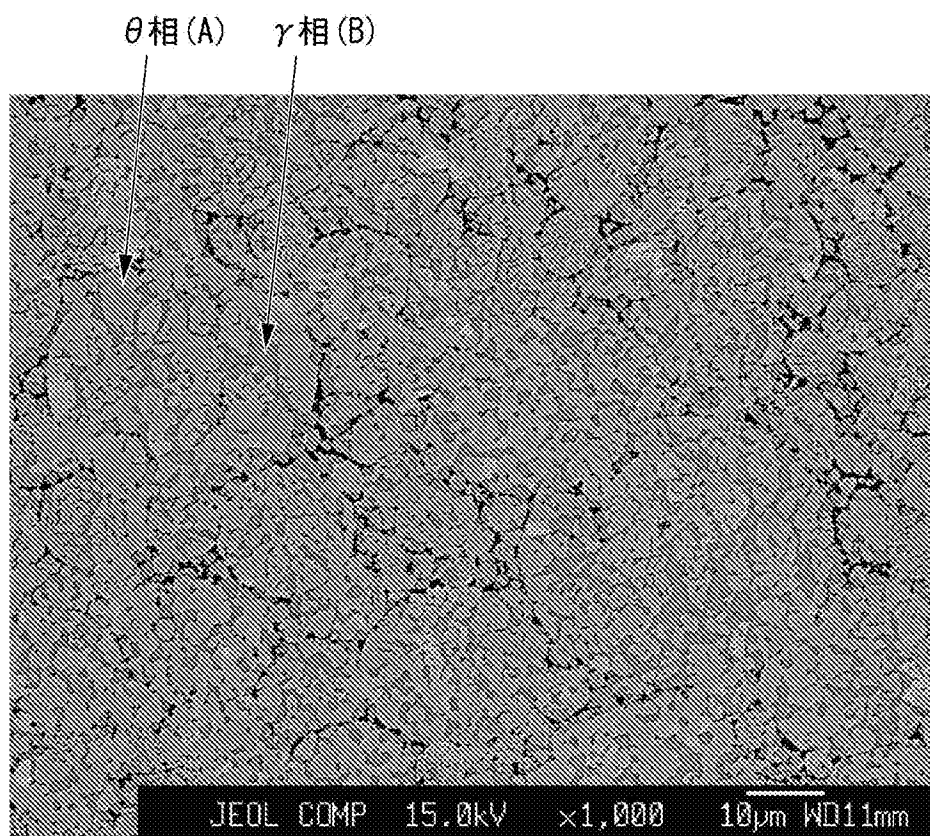
[1]



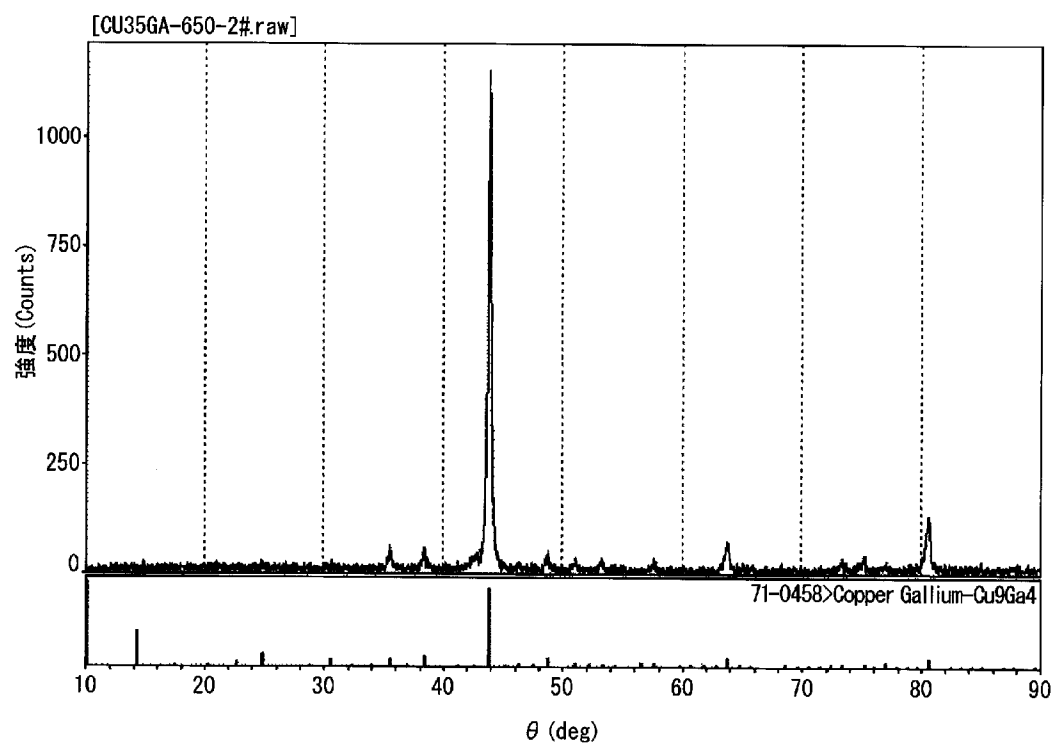
[図2]



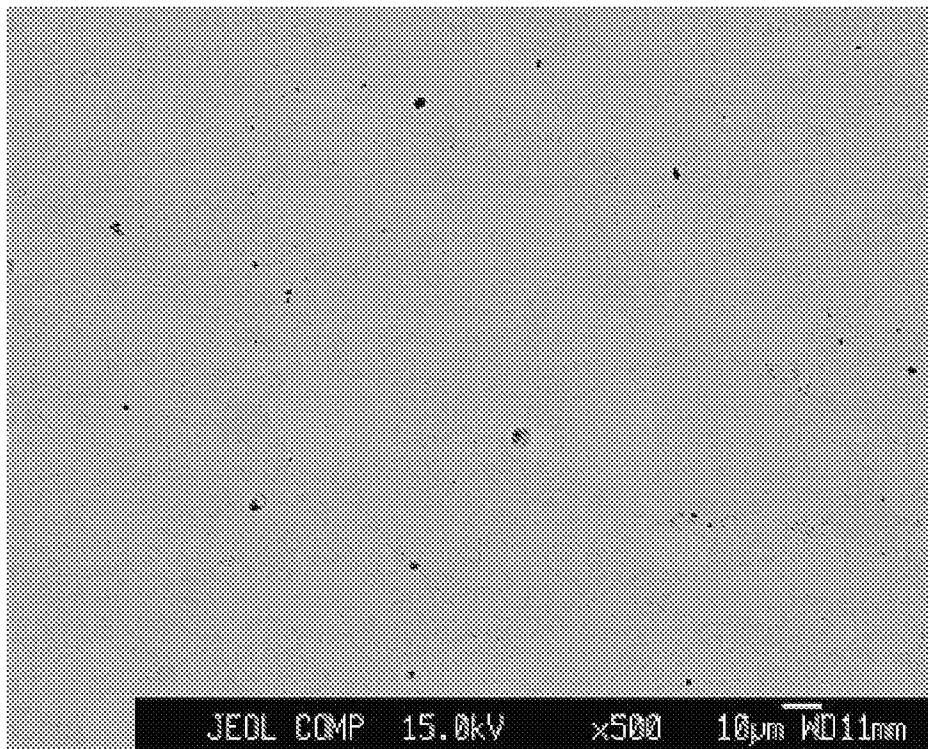
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/076515

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/34(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i, C22C28/00(2006.01)i, C22C32/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C14/00-14/58, B22F1/00, C22C9/00, C22C28/00, C22C32/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2012/098722 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 26 July 2012 (26.07.2012), paragraphs [0010] to [0048]; fig. 1 & US 2013/0319527 A1 paragraphs [0016] to [0074]; fig. 1 & EP 2666884 A1 & KR 10-2013-0118345 A & TW 201231701 A	1-4, 7 5, 6 8
Y	WO 2011/055537 A1 (Mitsubishi Materials Corp.), 12 May 2011 (12.05.2011), paragraphs [0021] to [0035] & US 2012/0217157 A1 paragraphs [0037] to [0061] & JP 2011-117077 A & EP 2402482 A1 & KR 10-2011-0113213 A & CN 102395702 A & TW 201126002 A	5, 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 October 2015 (23.10.15)

Date of mailing of the international search report
02 November 2015 (02.11.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/076515

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-138232 A (Mitsubishi Materials Corp.), 19 June 2008 (19.06.2008), paragraphs [0004] to [0014] (Family: none)	1-8
A	JP 2011-149039 A (Sanyo Special Steel Co., Ltd.), 04 August 2011 (04.08.2011), paragraphs [0007] to [0025] (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C14/34(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i, C22C28/00(2006.01)i,
C22C32/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C14/00-14/58, B22F1/00, C22C9/00, C22C28/00, C22C32/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	WO 2012/098722 A1 (J X 日鉱日石金属株式会社) 2012.07.26, 段落 [0010] ~ [0048]、図1 & US 2013/0319527 A1, 段落 [0016] ~ [0074]、F i g . 1 & EP 2666884 A1 & KR 10-2013-0118345 A & TW 201231701 A	1-4, 7 5, 6 8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 2 . 1 1 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

伊藤 光貴

4 G

4 4 8 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2011/055537 A1 (三菱マテリアル株式会社) 2011. 05. 12, 段落 [0 0 2 1] ~ [0 0 3 5] & US 2012/0217157 A1, 段落 [0 0 3 7] ~ [0 0 6 1] & JP 2011-117077 A & EP 2402482 A1 & KR 10-2011-0113213 A & CN 102395702 A & TW 201126002 A	5, 6
A	JP 2008-138232 A (三菱マテリアル株式会社) 2008. 06. 19, 段落 [0 0 0 4] ~ [0 0 1 4] (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2011-149039 A (山陽特殊製鋼株式会社) 2011. 08. 04, 段落 [0 0 0 7] ~ [0 0 2 5] (ファミリーなし)	1-8