

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-246574

(P2012-246574A)

(43) 公開日 平成24年12月13日(2012. 12. 13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 14/34 (2006.01)	C 2 3 C 14/34 A	4 K O 2 9
H O 1 L 31/04 (2006.01)	H O 1 L 31/04 E	5 F 1 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2012-204176 (P2012-204176)	(71) 出願人	000006264
(22) 出願日	平成24年9月18日 (2012. 9. 18)		三菱マテリアル株式会社
(62) 分割の表示	特願2011-102587 (P2011-102587)		東京都千代田区大手町一丁目3番2号
	の分割	(71) 出願人	000186913
原出願日	平成23年4月29日 (2011. 4. 29)		昭和シェル石油株式会社
			東京都港区台場二丁目3番2号
		(74) 代理人	100120396
			弁理士 杉浦 秀幸
		(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	小路 雅弘
			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】 スパッタリングターゲット及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 スパッタ法により良好にN a添加されたG a添加濃度1～40原子%のC u－G a膜を成膜可能な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。

【解決手段】 スパッタリングターゲットのS eを除く金属成分として、G a：1～40 a t %、N a：0.05～2 a t %を含有し、残部がC u及び不可避不純物からなる成分組成を有し、N aがセレン化ナトリウムの状態で含有されている。このスパッタリングターゲットを用いたスパッタ法により、発電効率の向上に有効なN aを含有したC u－G a膜を成膜することができる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スパッタリングターゲットの Se を除く金属成分として、Ga : 1 ~ 40 at %、Na : 0.05 ~ 2 at % 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、Na がセレン化ナトリウムの状態で含有されてい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】

請求項 1 に記載のスパッタリングターゲットにおいて、ターゲット素地中に Na_2Se 化合物相が分散している組織を有し、前記 Na_2Se 化合物相の平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

10

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のスパッタリングターゲットにおいて、ターゲット素地中の金属相の平均粒径が $10 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲットを製造する方法であって、

Na_2Se 化合物粉末と Cu-Ga 合金粉末との混合粉末、

又は Na_2Se 化合物粉末と Cu-Ga 合金粉末と Cu 粉末との混合粉末を、真空中または不活性ガス雰囲気中でホットプレス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。

20

【請求項 5】

請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲットを製造する方法であって、

Na_2Se 化合物粉末と Cu-Ga 合金粉末との混合粉末、

又は Na_2Se 化合物粉末と Cu-Ga 合金粉末と Cu 粉末との混合粉末を、熱間静水圧プレス法を用いて焼結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 6】

請求項 4 に記載のスパッタリングターゲットの製造方法において、

前記ホットプレスを、 $500 \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ で行う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。

30

【請求項 7】

請求項 5 に記載のスパッタリングターゲットの製造方法において、

前記熱間静水圧プレスを、 $500 \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ で行う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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、CIGS 薄膜型太陽電池の光吸収層を形成するための Cu-In-Ga-Se 化合物膜（以下、CIGS 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。

40

【背景技術】

【0002】

近年、カルコパイライト系の化合物半導体による薄膜型太陽電池が実用に供せられるようになり、この化合物半導体による薄膜型太陽電池は、ソーダライムガラス基板の上にプラス電極となる Mo 電極層を形成し、この Mo 電極層の上に CIGS 膜からなる光吸収層が形成され、この光吸収層上に 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】

50

上記光吸収層の形成方法として、蒸着法により成膜する方法が知られており、この方法により得られた光吸収層は高いエネルギー変換効率を得られるものの、蒸着法による成膜は蒸着速度が遅いため、大面積の基板に成膜した場合には、膜厚分布の均一性が低下しやすい。そのために、スパッタ法によって光吸収層を形成する方法が提案されている。

【0004】

スパッタ法により上記光吸収層方法としては、まず、Inターゲットを使用してスパッタによりIn膜を成膜する。このIn膜上にCu-Ga二元系合金ターゲットを使用してスパッタすることによりCu-Ga二元系合金膜を成膜し、得られたIn膜およびCu-Ga二元系合金膜からなる積層プリカーサ膜をSe雰囲気中で熱処理してCIGS膜を形成する方法（いわゆる、セレン化法）が提案されている。

10

【0005】

さらに、以上の技術を背景に、前記Cu-Ga合金膜及びIn膜の積層プリカーサ膜を、金属裏面電極層側からGa含有量の高いCu-Ga合金層、Ga含有量の低いCu-Ga合金層、In層の順序でスパッタリング法により作製し、これをセレン及び／又は硫黄雰囲気中で熱処理することにより、界面層（バッファ層）側から金属裏面電極層側への薄膜光吸収層内部でのGaの濃度勾配を徐々に（段階的）に変化させることで、開放電圧の大なる薄膜型太陽電池を実現すると共に、薄膜光吸収層の他の層からの剥離を防止する技術が提案されている。この場合、CuGaターゲット中のGa含有量は1～40原子%と提案されている（特許文献1参照）。

【0006】

一方、CIGS膜からなる光吸収層の発電効率を向上させるため、この光吸収層へのNaの添加が有効とされている。例えば、非特許文献1では、CIGS膜中のNa含有量を、0.1%程度としている。

20

Naを光吸収層に添加するため、基板上に形成された裏面電極層上に、In、Cu及びGaの金属元素を含有成分としたプリカーサ膜を形成した後、該プリカーサ膜に対して四ホウ酸ナトリウム、硫化ナトリウム及び硫酸ナトリウムアルミニウム含有水溶液を付着させ、さらに、それをH₂Seガス雰囲気中で熱処理を行い、セレン化させる方法が提案されている。（特許文献2参照）

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0007】

【特許文献1】特開平10-135495号公報

【特許文献2】国際公開第2005/109525号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】A.Romeo、「Development of Thin-film Cu(In,Ga)Se₂ and CdTe Solar Cells」、Prog. Photovolt: Res. Appl. 2004; 12:93-111 (DOI: 10.1002/pip.527)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

40

上記従来の技術には、以下の課題が残されている。

すなわち、特許文献2に記載の方法では、Naの化合物膜をプリカーサ膜上に形成することにより、裏面金属電極と光吸収膜との間の界面剥がれを防止できるが、ナトリウム塩の水溶液を使用することが必須である。従って、製造工程が増える上、さらに大面積の基板に成膜する場合、プリカーサ膜へのナトリウム塩水溶液の均一付着が困難となる。

このため、プリカーサ膜中に直接にNaを添加する方法として、例えばプリカーサ膜を形成するための各種ターゲットにNaを添加し、スパッタによってプリカーサ膜にNaを含有させる方法が考えられる。しかしながら、特許文献1に記載のように上記セレン化法を用いる太陽電池の製造では、Cu-Ga膜を形成するためにCu-Ga合金ターゲットが用いられるが、NaがCuに固溶しないこと、また金属Naの融点（98℃）及び沸点

50

(883℃)が非常に低いこと、さらに金属Naが非常に酸化しやすいことから、金属NaをCu-Ga合金ターゲットに添加することは極めて困難である。

【0010】

本発明は、前述の課題に鑑みてなされたもので、スパッタ法によりGa濃度が1～40at%のCu-Ga膜にNaを添加することが可能な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】

【0011】

本発明者らは、Ga濃度1～40at%のCu-Ga合金ターゲットにNaを添加できるように研究を行った。その結果、金属Naの状態ではなく化合物状態のセレン化ナトリウムとしてターゲットに添加すれば、Naを添加可能であることを見出した。

10

【0012】

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。すなわち、第1の発明のスパッタリングターゲットは、スパッタリングターゲットのSeを除く金属成分として、Ga:1～40at%、Na:0.05～2at%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、Naがセレン化ナトリウムの状態で含有されていることを特徴とする。

なお、本発明のNa含有量およびGa含有量は、スパッタリングターゲットのSeを除く金属成分全体に対するものであり、以下のように、ターゲット中のCu、Ga及びNaの各原子の和との比で計算される。

20

$$\text{Na (at\%)} : \text{Na} / (\text{Na} + \text{Cu} + \text{Ga}) \times 100\%$$

$$\text{Ga (at\%)} : \text{Ga} / (\text{Na} + \text{Cu} + \text{Ga}) \times 100\%$$

【0013】

なお、セレン化ナトリウムの状態で含まれるNa添加量を上記範囲内に設定した理由は、Na添加量が2at%を超えると、CuGa膜中のNaがCuGa膜と金属裏面電極であるMo膜との界面に偏析し、Mo膜とCuGaInSe膜との密着性を低下させるためである。一方、Na添加量が0.05at%より少ないと、膜中のNa量が不足し、発電効率の向上効果が得られないためである。なお、発電効率の観点からNaの好ましい含有量は、0.1～0.5at%である。

【0014】

30

セレン化ナトリウムをCu-Ga合金ターゲットに添加する場合、ターゲットは粉末焼結法により製造する。従って、CuGaの合金粉末、セレン化ナトリウム粉末、さらに必要に応じてCu粉末を原料として用いるので、これらの原料に含まれた酸素が、ターゲット中の酸素含有量を増加させることになる。ターゲット中の酸素は、プリカーサ膜中の酸素量の増加を招き、さらに、CIGS化合物結晶が形成される際に酸素がSeサイトに侵入し、最終的に光吸収層の光電変換効率を低下させる可能性がある。そのため、本発明は、セレン化ナトリウムを添加したCu-Ga合金ターゲット中の酸素含有量が1000ppm以下の、低い酸素含有量のターゲットであることが好ましい。

すなわち、このスパッタリングターゲットは、酸素含有量を100～1000ppmにし、スパッタで得られるプリカーサ膜中の酸素量をコントロールすることにより、CIGS薄膜型太陽電池の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る。

40

ターゲット中の酸素含有量を上記好ましい範囲内に設定する理由は、酸素含有量が1000ppmを超えると、スパッタで得られたNa含有CuGa膜中の酸素濃度が高くなり、これがCIGS化合物形成後の光電変換効率の低下を招くためである。一方、酸素含有量を100ppm未満にするために、原料粉末中の酸素含有量を低減する必要があり、ターゲットの製造コストを上昇させるからである。

【0015】

第2の発明のスパッタリングターゲットは、第1の発明において、ターゲット素地中にNa₂Se化合物相が分散している組織を有し、前記Na₂Se化合物相の平均粒径が5μm以下であることを特徴とする。

50

Cu-Ga合金ターゲットに化合物状態のセレン化ナトリウムを添加し、直流スパッタを行うと、絶縁体のセレン化ナトリウムによって異常放電が発生しやすい。太陽電池の光吸収層は非常に厚く（例えば、1000～2000nm）、即ち、Cu-Gaの膜は非常に厚いので、異常放電抑制のため、低いスパッタパワーでスパッタリングすると成膜速度が低くなり、量産に必要な高速スパッタが困難となる。これを解決すべく、本発明のスパッタリングターゲットでは、 Na_2Se 化合物の粒子サイズを最適化することで、従来のCu-Ga合金ターゲットと同様のスパッタ条件でも直流スパッタを可能にした。

【0016】

すなわち、本発明のスパッタリングターゲットでは、上記の Na_2Se 化合物相の平均粒径を5 μm 以下にすることで、 Na_2Se 化合物による異常放電を抑制して安定した直流スパッタが可能になる。

なお、ターゲットの断面組織をSEMを用いて観察する際、0.1 mm^2 視野中に外接円の直径が10 μm 以上の Na_2Se 化合物粒子は5個以下であることが、異常放電を抑制する観点から好ましい。

【0017】

第3の発明のスパッタリングターゲットは、第1又は第2の発明において、ターゲット素地中の金属相の平均粒径が10～100 μm であることを特徴とする。

セレン化ナトリウムを添加した場合、微細なCuGa粉末又はCu粉末を使用することで、セレン化ナトリウムの粒子が均一に分散しやすいが、金属粉末が細くなることで比表面積が増え、酸素含有量が上昇する。一方、粒径が大きくなると、セレン化ナトリウムの分散が不十分になる。また、大きい粒径の原料粉を用いて製造したターゲットは、焼結後の粒径が100 μm を超え、セレン化ナトリウムが金属相の粒界に集中しやすい。このようなターゲットは機械加工中にチッピングが発生しやすい。

そこで、これらを解決すべく、本発明のスパッタリングターゲットでは、ターゲット素地中の金属相の平均粒径（投影面積円相当径）を10～100 μm とすることで、機械加工時に、チッピングが少ないターゲットを製造することが可能になり、異常放電の抑制効果も発揮してスパッタが安定し、さらに耐スパッタ割れ性を向上させることができる。

【0018】

第4の発明のスパッタリングターゲットの製造方法は、第1から第3の発明のいずれかのスパッタリングターゲットを製造する方法であって、 Na_2Se 化合物粉末とCu-Ga合金粉末との混合粉末、又は Na_2Se 化合物粉末とCu-Ga合金粉末とCu粉末との混合粉末からなる成形体を、真空中、不活性ガス中または還元性雰囲気中で焼結する工程を有していることを特徴とする（以下は常圧焼結法という）。

【0019】

第5の発明のスパッタリングターゲットの製造方法は、第1から第3の発明のいずれかのスパッタリングターゲットを製造する方法であって、 Na_2Se 化合物粉末とCu-Ga合金粉末との混合粉末、又は Na_2Se 化合物粉末とCu-Ga合金粉末とCu粉末との混合粉末を、真空または不活性ガス雰囲気中でホットプレスする工程を有していることを特徴とする（以下はホットプレス法という）。

【0020】

第6の発明のスパッタリングターゲットの製造方法は、第1から第3の発明のいずれかのスパッタリングターゲットを製造する方法であって、 Na_2Se 化合物粉末とCu-Ga合金粉末との混合粉末、又は Na_2Se 化合物粉末とCu-Ga合金粉末とCu粉末との混合粉末を、熱間静水圧プレス法を用いて焼結する工程を有していることを特徴とする（以下はHIP法という）。

【0021】

すなわち、これらのスパッタリングターゲットの製造方法では、上記混合粉末を、粉末焼結の方法を使用することで、溶解法によってセレン化ナトリウムを添加して製造するターゲットに比べ均一に分散分布させることができる。

溶解法で製造する上記ターゲットは、セレン化ナトリウムが粒界に偏析するため、ター

10

20

30

40

50

ゲットの機械的強度が低下し、機械加工の際に割れやすい。さらに、セレン化ナトリウムは常圧においては1000℃以上から激しく蒸発または分解するため、1000℃以上の溶解鑄造で作ったセレン化ナトリウム含有Cu-Ga合金ターゲットは、セレン化ナトリウム含有量が大きくずれる。これに対して、粉末焼結法である本発明の製造方法で製造したスパッタリングターゲットは、セレン化ナトリウムが「Cu-Ga合金焼結相」または「Cu-Ga合金」と「Cu」との焼結相のマトリックス中に凝集体として分散して存在し、ターゲットの強度を低下させることがなく、機械加工時に欠けやチッピングを生じることなく、スパッタ時においても、割れが発生することなく安定に成膜できる。

【0022】

第7の発明のスパッタリングターゲットの製造方法は、第4の発明において、前記成形体の焼結を、700～950℃で行うことを特徴とする。

第8の発明のスパッタリングターゲットの製造方法は、第5の発明において、前記ホットプレスを、500～900℃で行うことを特徴とする。

第9の発明のスパッタリングターゲットの製造方法は、第6の発明において、前記熱間静水圧プレスを、500～900℃で行うことを特徴とする。

【0023】

すなわち、これらのスパッタリングターゲットの製造方法では、焼結を以上の条件で行うことで、スパッタ中において異常放電が少なく、また高い耐スパッタ割れ性を有するターゲットが得られる。

なお、第7の発明において、焼結温度を上記範囲内に設定した理由は、700℃未満であると、ターゲット密度が十分に上がらず、ターゲットをスパッタする際の異常放電が多くなるためである。一方、焼成温度が950℃を越えると、セレン化ナトリウムの蒸発が開始し、ターゲット組成のずれが発生するためである。なお、より好ましい温度は、700～850℃の範囲内である。

第8の発明において、ホットプレス温度を上記範囲内に設定した理由は、500℃未満であると、ターゲット密度が十分に上がらず、ターゲットをスパッタする際の異常放電が多くなるためである。一方、ホットプレス温度が900℃を越えると、Na₂Se化合物が焼結過程においてCu-Ga合金粉末やCu粉末の粒界に移動し、焼結体の強度が低下し、機械加工時にチッピングを生じたり、スパッタ時に割れが発生しやすくなるためである。なお、より好ましい温度は、650～850℃の範囲内である。

第9の発明において、HIP処理温度を上記範囲内に設定した理由は、500℃未満であると、ターゲット密度が十分に上がらず、ターゲットをスパッタする際の異常放電が多くなるためである。一方、焼成温度が900℃を越えると、ターゲットの強度が低下し、機械加工時にチッピングを生じたり、スパッタ時に割れが発生しやすくなるためである。なお、より好ましい温度は、550～650℃の範囲内である。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、以下の効果を奏する。

すなわち、本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によれば、スパッタリングターゲットのSeを除く金属成分として、Ga:1～40at%、Na:0.05～2at%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、Naがセレン化ナトリウムの状態で含有されているので、スパッタ法により、発電効率の向上に有効なNaを含有したCu-Ga膜を成膜することができる。したがって、本発明のスパッタリングターゲットを用いてスパッタ法によりCIGS薄膜型太陽電池の光吸収層を成膜することで、光吸収層へ必要量のNaを添加することができ、発電効率の高い太陽電池を製造することが可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下、本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一実施形態を説明する。

10

20

30

40

50

【0026】

本実施形態のスパッタリングターゲットは、スパッタリングターゲットのSeを除く金属成分として、Ga: 1~40at%、Na: 0.05~2at%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、Naがセレン化ナトリウムのうち少なくとも1種の状態で含有されている。なお、酸素含有量が100~1000ppmであることが好ましい。

また、本実施形態のスパッタリングターゲットは、Cu-Ga合金の焼結相またはCu-Ga合金とCuとの焼結相からなる金属相のターゲットの素地を形成しており、このターゲット素地にNa₂Se化合物相が分散している組織を有すると共に、前記Na₂Se化合物相の平均粒径が5μm以下であることを特徴とする。

10

【0027】

なお、ターゲットの断面組織をSEMを用いて観察する際、0.1mm²視野中に外接円の直径が10μm以上のNa₂Se化合物粒子個数が5個以下であることが好ましい。

さらに、本実施形態のスパッタリングターゲットは、ターゲット素地の金属相の平均粒径（投影面積円相当径）が10~100μmであることを特徴とする。

この平均粒径を測定するための観察用サンプルの作製方法および平均粒径の計算は、以下の通りである。

【0028】

(1) 焼結したスパッタリングターゲットの任意部位を切断し、約5×10×3mmのブロック状サンプルを作成する。

20

(2) 上記サンプルをRa: 0.5μm以下まで研磨し、観察面を作製する。さらに、この観察面を、純水50ml、過酸化水素水5ml、アンモニア水45mlのエッチング液に5秒間浸漬してエッチングする。

(3) エッチング面を250倍の光学顕微鏡で、合金組織を撮影する。このとき、500μm×1000μm視野中の結晶の断面積を計算し、投影面積円相当径に換算したのち、上記視野中の粒子の平均粒径を計算する。

【0029】

上記本実施形態のスパッタリングターゲットを製造する方法は、Na₂Se化合物粉末とCu-Ga合金粉末との混合粉末、又はNa₂Se化合物粉末とCu-Ga合金粉末とCu粉末との混合粉末を予め用意し、以下の3つの焼結方法で製造することができる。

30

【0030】

1. 前記混合粉末を金型に充填し、冷間にてプレス成形した成形体あるいは成形モールドに充填、タッピングして一定のかさ密度を有する成形体を形成し、それを真空中、不活性ガス中または還元性雰囲気中において700~950℃で焼結する。

2. 混合粉末を真空または不活性ガス雰囲気中で500~900℃の温度範囲内でホットプレスする。

3. 混合粉末をHIP法で温度: 500~900℃、圧力: 30~150MPaにて焼結する。

【0031】

この混合粉末を用意するには、例えば以下の(1)~(3)のいずれかの方法で行う。

40

(1) Na₂Se化合物は、純度3N以上で、酸素含有量の上昇を抑えると共にCu-Ga合金粉とCu粉との混合性を考慮して、一次粒子径が0.01~1.0μmのものが好ましい。また、ターゲット中の酸素含有量を1000ppm以下にするために、Na₂Se化合物中の吸着水分を混合する前に予め取り除く必要がある。例えば、真空乾燥機中で真空環境にて120℃、10時間の乾燥が有効である。

【0032】

解砕は、粉碎装置（例えば、ボールミル、ジェットミル、ヘンシェルミキサー、アトライター等）を用いて行う。得られる平均二次粒子径は1μm~5μmが好ましい。粉碎工程は湿度RH40%以下の乾燥した環境で行うことが好ましい。さらに、Na₂Se化合物は、吸湿性が強く且つ水に溶解されるので、水を使う湿式粉碎混合装置の使用は不適で

50

ある。尚、セレン化ナトリウムを解砕する場合は、混合前に乾燥することが好ましい。例えば、前記同様、真空乾燥機中で 120°C 、10時間の乾燥が有効である。

【0033】

さらに、この乾燥させた解砕粉とターゲット組成のCu-Ga合金粉末とを、乾式混合装置を用いて相対湿度RH40%以下の乾燥した環境にて混合し、焼結用原料粉を用意する。なお、混合は還元性雰囲気中で行うことがさらに好ましい。混合中の酸素含有量の上昇の抑制と混合性を両立させるためには、Cu-Ga合金粉末の平均粒径は $1\sim150\mu\text{m}$ が好ましい。さらに、Cu-Ga合金粉末の平均粒径を $150\mu\text{m}$ 以下とすることにより混合中での粉碎効果によってCu-Ga粉末は微細化され、焼結体のターゲットの金属相の結晶粒サイズを $100\mu\text{m}$ 以下に抑えることができる。焼結体の金属相の粒径は $100\mu\text{m}$ を超えると、セレン化ナトリウムが金属相の粒界に集中しやすく、このようなターゲットは機械加工中にチッピングが発生しやすい。

なお、混合後の混合粉中の吸着水分を取り除く必要がある場合、例えば、真空乾燥機中で真空環境にて 80°C 、3時間以上の乾燥が有効である。

【0034】

(2) Na_2Se 化合物は、純度3N以上で、酸素含有量の上昇を抑えると共にCu-Ga合金粉とCu粉との混合性を考慮して、一次粒子径が $0.01\sim0.5\mu\text{m}$ のものが好ましい。ターゲット中の酸素含有量を 1000ppm 以下にするために、混合する前に Na_2Se 化合物中の吸着水分を取り除く必要がある。例えば、真空乾燥機中で真空環境にて 120°C 、10時間の乾燥が有効である。乾燥済み Na_2Se 化合物とあらかじめ用意したターゲット組成のCu-Ga合金粉末とを、同時に粉碎装置（例えば、ボールミル、ジェットミル、ヘンシェルミキサー、アトライター、V型混合機等）に充填し、混合と Na_2Se 化合物の解砕とを同時に行い、 Na_2Se 化合物の平均二次粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下になる時点で解砕を終了し、原料粉とする。混合中での酸素含有量の上昇の抑制と混合性を両立させるためには、Cu-Ga合金粉末の平均粒径は $1\sim150\mu\text{m}$ が好ましい。混合は湿度RH40%以下の乾燥した環境にて行うことが好ましく、還元性雰囲気中で行うことがさらに好ましい。なお、混合後の混合粉中の吸着水分を取り除く必要がある場合、例えば、真空乾燥機中で真空環境にて 80°C 、3時間以上の乾燥が有効である。

【0035】

(3) まず、予め用意するCu-Ga合金粉末は、ターゲット組成のCu/Gaの割合よりもGaの含有量を多く設定する。このCu-Ga合金粉末を乾燥済みの Na_2Se 化合物と混合してから、さらに、低Ga含有量のCu-Ga合金粉末（またはCu粉）を追加し、均一になるように混合して原料粉とする。以上の混合はすべて上記(1)および(2)のような低湿度環境で行う。なお、還元性雰囲気中で行うことがさらに好ましい。酸素含有量の上昇を抑えると共にCu-Ga合金粉とCu粉との混合性を考慮して、Cu-Ga合金粉末の平均粒径は $1\sim150\mu\text{m}$ が好ましく、一方、Cu粉を用いる場合、Cu粉の平均粒径は $0.1\sim30\mu\text{m}$ が好ましい。混合後の混合粉中の吸着水分を取り除く必要がある場合、例えば、真空乾燥機中で真空環境にて 80°C 、3時間以上の乾燥が有効である。

【0036】

次に、このように上記(1)～(3)のいずれかの方法で混合した原料粉を、RH30%以下の乾燥環境でプラスチック樹脂性の袋に封入し保管する。これは、 Na_2Se 化合物の吸湿や吸湿による凝集を防止するためである。

また、Cu-Ga合金またはCuの焼結中の酸化防止のため、常圧焼結、ホットプレスまたはHIPは還元性雰囲気中、真空中または不活性ガス雰囲気中で行う。

【0037】

常圧焼結においては、 Na_2Se 化合物を添加する場合、雰囲気中の水素の存在は焼結性の向上に有利である。雰囲気中の水素含有量は1%以上であることが好ましく、80%以上はより好ましい。なお、焼結雰囲気中の水素は硫黄や、Seと反応するため、高密度の焼結体を得られにくい。この場合、真空又は還元性雰囲気での焼成で高密度の焼結体を

実現できる。

ホットプレスにおいては、ホットプレスの圧力がターゲット焼結体の密度に大きな影響を及ぼすので、好ましい圧力は $100 \sim 500 \text{ kgf/cm}^2$ とする。また、加圧は、昇温開始前からでもよいし、一定のホットプレス温度に到達してから行ってもよい。

HIP法においては、好ましい圧力は $500 \sim 1500 \text{ kgf/cm}^2$ とする。

焼結体の焼結時間は組成により変わるが、 $1 \sim 10$ 時間が好ましい。 1 時間より短くなると、焼結が不十分であり、ターゲットの加工中にチッピングが発生したり、スパッタ時に異常放電が発生する可能性が高くなる。一方、 10 時間より長くしても密度を向上させる効果はほとんどない。

【0038】

次に、上記焼結したCu-Ga-Na化合物焼結体は、通常放電加工、切削加工または研削加工を用いて、ターゲットの指定形状に加工する。このとき、 Na_2Se 化合物は水に溶解するため、加工の際、冷却液を使わない乾式法または水を含まない冷却液を使用する湿式法が好ましい。また、湿式法で予め加工した後、さらに乾式法で表面を精密加工する方法もある。

【0039】

次に、加工後のスパッタリングターゲットを、Inを半田としてCuまたはSUS（ステンレス）またはその他金属（例えば、Mo）からなるバックングプレートにボンディングし、スパッタに供する。

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バックまたは不活性ガス置換したバックを施すことが好ましい。

【0040】

このように作製したCu-Ga-Na化合物ターゲットは、ArガスをスパッタガスとしてDCマグネトロンスパッタに供する。このときの直流（DC）スパッタは、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。また、スパッタ時の投入電力は $1 \sim 10 \text{ W/cm}^2$ が好ましい。また、Cu-Ga-Na化合物ターゲットで作製した膜の成膜の厚みは、 $200 \sim 2000 \text{ nm}$ とする。

【0041】

この本実施形態のスパッタリングターゲットは、スパッタリングターゲットのSeを除く金属成分として、Ga： $1 \sim 40 \text{ at\%}$ 、Na： $0.05 \sim 2 \text{ at\%}$ 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、Naがセレン化ナトリウムの状態で含有されているので、スパッタ法により、発電効率の向上に有効なNaを良好に含有したCu-Ga膜を成膜することができる。また、酸素量を一定の範囲に抑制した組成にし、スパッタで得られるプリカーサ膜中の酸素量の増大を抑制することにより、CIGS薄膜型太陽電池の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る。

また、ターゲット素地中に Na_2Se 化合物相が分散している組織を有すると共に、 Na_2Se 化合物相の平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 以下であるので、 Na_2Se 化合物による異常放電を抑制して安定した直流スパッタが可能になる。

【0042】

さらに、ターゲット素地の金属相の平均粒径（投影面積円相当径）を $10 \sim 100 \mu\text{m}$ とすることで、機械加工でのチッピングを抑制し、さらにスパッタ中の割れや異常放電を生じることなく安定したスパッタが可能になる。

また、本実施形態のスパッタリングターゲットの製造方法では、上述した混合粉末を、真空または不活性ガス雰囲気中で焼結することで、 Na_2Se 化合物を溶解法で製造するターゲットに比べ均一に分散分布させることができる。

【実施例】

【0043】

次に、本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を、上記実施形態に基づき作製した実施例により、評価した結果を説明する。

【0044】

10

20

30

40

【 0 0 4 6 】

	Cu-Ga(Ⅰ)			Cu-Ga(Ⅱ)			Cu		NaF	Na ₂ S	Na ₂ Se	混合時間 (hour)
	平均粒径 (μm)	原子比組成 (Ga/Ga+Cu)	添加量 (g)	平均粒径 (μm)	原子比組成 (Ga/Ga+Cu)	添加量 (g)	平均粒径 (μm)	添加量 (g)	添加量 (g)	添加量 (g)	添加量 (g)	
参考例1	62	0.15	6250	—			—		63.0	—	—	3
参考例2	51	0.10	6350	—			—		21.0	—	—	1
参考例3	30	0.10	3200	20	0.3	3200	—		21.0	—	—	4
参考例4	45	0.10	3200	20	0.3	3200	—		21.0	—	—	4
参考例5	40	0.05	6150	—			—		84.0	—	—	3
参考例6	76	0.10	6400	—			—		2.1	—	—	3
参考例7	103	0.10	6400	—			—		2.1	—	—	3
参考例8	50	0.03	6300	—			—		21.0	—	—	1
参考例9	118	0.15	6400	—			—		21.0	—	—	4
参考例10	66	0.15	4900	—			1	1500	21.0	—	—	2
参考例11	70	0.15	4900	—			1	1500	21.0	—	—	2
参考例12	83	0.10	3200	70	0.2	3200	—		—	19.5	—	2
参考例13	110	0.20	6400	—			—		—	39.0	—	3
参考例14	105	0.20	6400	—			—		—	39.0	—	3
参考例15	60	0.10	6400	—			—		—	3.0	—	4
实施例16	94	0.15	6400	—			—		—	—	31.2	2
实施例17	20	0.20	6400	—			—		—	—	62.5	2
实施例18	95	0.08	4200	—			—		—	—	125.0	3
参考例19	22	0.15	6400	—			—		8.4	7.8	6.2	4
参考例20	25	0.15	6400	—			—		8.4	7.8	6.2	4
参考例21	60	0.30	6400	—			—		—	39.0	—	3
参考例22	35	0.40	6550	—			—		20.0	—	—	3
参考例23	25	0.20	6350	—			—		40.0	—	—	2
参考例24	45	0.30	6475	—			—		22.0	—	—	4
参考例25	145	0.30	6500	—			—		10.0	—	—	5
参考例26	110	0.30	6540	—			—		2.0	—	—	4
参考例27	70	0.30	6400	—			—		40.0	—	—	3
参考例28	150	0.32	3900	—			1	2509	20.0	—	—	2
参考例29	90	0.25	3500	40	0.13	2900	—		—	19.5	—	3
参考例30	44	0.45	4300	—			0.5	2195	20.0	—	—	4
参考例31	63	0.40	3800	110	0.17	2710	—		10.0	—	—	3
参考例32	35	0.30	3900	—			2	2509	20.0	—	—	2
参考例33	45	0.30	6500	—			—		20.0	—	—	4
参考例34	25	0.47	4300	—			4	2195	20.0	—	—	4
实施例35	65	0.30	6400	—			—		—	—	62.5	3

【表 2】

	焼結方法	焼結条件			焼結体組成			焼結体中 酸素含有量 (ppm)	焼結体 Na化合物 平均粒子径 (μm)	焼結体 金属相 平均粒子径 (μm)	0.1mm ² 面積中 10以上 μm の NaF凝集体個数
		温度 ($^{\circ}\text{C}$)	圧力 (kgf/cm^2)	キープ時間 (hour)	Na (at%) *	Ga (at%) *	Cu (at%)				
参考例1	HP	800	150	1.5	1.48	14	残	354	3.2	53	3
参考例2		900	100	3.0	0.48	9	残	230	4.7	49	2
参考例3		650	350	2.0	0.49	22	残	261	3.9	38	1
参考例4	常圧焼結#	800	-	2.0	0.51	21	残	220	3.3	42	1
参考例5	HP	900	200	3.0	2	6	残	594	3.4	39	3
参考例6		700	300	3.0	0.06	9	残	200	1.0	85	0
参考例7		500	1200	3.0	0.05	9	残	215	0.9	94	0
参考例8	HP	900	150	2.0	0.41	3	残	400	4.0	62	1
参考例9		700	250	1.5	0.45	15	残	278	3.3	96	2
参考例10		650	500	4.0	0.48	16	残	750	3.6	48	1
参考例11	常圧焼結##	850	-	3.0	0.43	15	残	841	3.4	81	1
参考例12	HP	750	300	2.0	0.49	14	残	453	3.1	48	1
参考例13		800	200	2.0	1.01	21	残	911	3.7	95	4
参考例14		800	600	1.0	0.95	22	残	821	3.4	83	1
参考例15	HP	650	400	1.0	0.07	9	残	468	2.1	45	0
実施例16		750	150	2.0	0.46	16	残	457	4.1	91	3
実施例17		700	250	3.0	1.02	19	残	872	4.5	31	2
実施例18	HP	850	350	1.0	1.89	6	残	956	4.9	82	5
参考例19		600	450	4.0	0.48	16	残	764	3.9	25	3
参考例20		500	1000	1.0	0.47	16	残	738	3.2	24	5
参考例21	HP	750	300	2.0	0.96	31	残	462	1.2	75	1
参考例22		600	100	3.0	0.5	39	残	274	0.7	42	1
参考例23		780	150	1.5	0.9	21	残	210	4.1	35	2
参考例24		700	300	2.0	0.48	31	残	238	0.9	30	0
参考例25		650	250	3.0	0.23	30	残	145	1.2	93	0
参考例26		750	150	3.0	0.05	29	残	184	1.4	91	0
参考例27		700	200	3.0	0.98	31	残	356	3.1	72	1
参考例28		700	200	2.0	0.46	21	残	438	2.2	85	2
参考例29		800	150	1.5	0.47	22	残	631	2.4	58	1
参考例30		600	300	4.0	0.48	29	残	288	1.2	53	0
参考例31		600	300	3.0	0.25	29	残	466	2.2	80	1
参考例32	常圧焼結#	700	-	2.0	0.6	21	残	498	2.6	45	2
参考例33	常圧焼結##	800	-	2.0	0.4	31	残	267	2.1	52	1
参考例34	HIP	600	800	1.0	0.4	30	残	462	1.4	35	0
実施例35		600	1200	1.0	1	29	残	869	2.2	53	1

100% H_2 雰囲気
97% N_2 、3% H_2 雰囲気

*焼結体中のNa含有量 $=\text{Na}/(\text{Na}+\text{Cu}+\text{Ga}) \times 100$
焼結体中のGa含有量 $=\text{Ga}/(\text{Na}+\text{Cu}+\text{Ga}) \times 100$

【0047】

「評価」

本実施例及び参考例について、加工時におけるターゲットの欠け、割れ発生の有無を記録し、さらに分析用焼結体の小片について非分散赤外線吸収法にて酸素濃度分析を行った。

一方、焼結体中のNa化合物粒子を、日本電子株式会社製電子線プローブマイクロアナライザ（EPMA）（JXA-8500F）で観察した。

また、観察視野が 0.05mm^2 の写真（500倍）を2枚撮影し、その中の観察可能なNaF化合物、 Na_2S 化合物または Na_2Se 化合物の粒子（ $0.5\mu\text{m}$ 以上）のサイズを測定し、粒子の平均サイズを計算した。同時に、 0.1mm^2 当たりの $10\mu\text{m}$ 以上のNaF化合物、 Na_2S 化合物または Na_2Se 化合物の凝集体個数（2枚の合計）を計算した。

【0048】

なお、NaF化合物、 Na_2S 化合物または Na_2Se 化合物の粒子の平均サイズは、以下（A）～（C）の手順により測定する。

（A）EPMAにより500倍のCOMPO像（ $60\mu\text{m} \times 80\mu\text{m}$ ）10枚を撮影する。

（B）市販の画像解析ソフトにより、撮影した画像をモノクロ画像に変換するとともに、単一しきい値を使用して二値化する。

これにより、NaF化合物、 Na_2S 化合物または Na_2Se 化合物は、黒く表示されることとなる。

なお、画像解析ソフトとしては、例えば、WinRoof Ver5.6.2（三谷商事社製）などが利用できる。また、二値化とは、画像の各画素の輝度（明るさ）に対して

ある“しきい値”を設け、しきい値以下ならば“0”、しきい値より大きければ“1”として、領域を区別化することである。

(C) この画像すべてを選択しない最大のしきい値を100%とすると、30～35%のしきい値を使用し、黒い側の領域を選択する。

そして、この選択した領域を4回収縮し、3回膨張させたときの領域をNaF化合物、Na₂S化合物またはNa₂Se化合物の粒子とし、個々の粒子のサイズを測定する。なお、収縮および膨張の倍率としては、例えば、2.3%である。

【0049】

一方、組織観察用小片の表面を表面粗さ(Ra)：0.5μm以下まで研磨し、観察面を作成する。これを、純水50ml、過酸化水素水5ml、アンモニア水45mlのエッチング液に5秒間浸漬してエッチング後、250倍の光学顕微鏡で観察し、組織を撮影した。撮影した写真を用いて、500×1000μmの視野中の結晶粒の面積を計算し、投影面積円相当径に換算したのち、上記視野中の粒子の平均粒径を計算した。

10

また、同時に、作製したターゲット中のGaとNaとの含有量を、ICP法（高周波誘導結合プラズマ法）を用いて定量分析を行った。

【0050】

さらに、当該ターゲットをマグネトロンスパッタ装置を用いて、投入電力：5W/cm²の直流スパッタにより、Moスパッタ膜でコーティングした厚み3.2mmの青板ガラスに1000nm成膜した。なお、Moスパッタ膜の厚みは500nmとした。

また、スパッタ時のAr圧力は1.3Paとし、ターゲットー基板間距離は70mmとした。なお、成膜時の基板加熱は行っていない。さらに、以上の条件において10分間連続スパッタを行い、異常放電の発生回数をスパッタ電源に付属したアーキングカウンターにて自動的に記録した。

20

【0051】

このようなスパッタを5回繰り返した後、ターゲットの表面を観察し、スパッタ中のターゲットの割れや欠けの有無についても観察した。その結果を、表3に示す。

【表 3】

	機械加工時の割れ、欠け、 チッピング	スパッタ時の割れや欠け	スパッタ時の異常放電回数 (回/10min間連続放電)
参考例1	なし	なし	4
参考例2	なし	なし	3
参考例3	なし	なし	7
参考例4	なし	なし	9
参考例5	なし	なし	8
参考例6	なし	なし	0
参考例7	なし	なし	0
参考例8	なし	なし	5
参考例9	なし	なし	3
参考例10	なし	なし	9
参考例11	なし	なし	8
参考例12	なし	なし	7
参考例13	なし	なし	11
参考例14	なし	なし	4
参考例15	なし	なし	3
実施例16	なし	なし	32
実施例17	なし	なし	22
実施例18	なし	なし	50
参考例19	なし	なし	38
参考例20	なし	なし	48
参考例21	なし	なし	19
参考例22	なし	なし	4
参考例23	なし	なし	50
参考例24	なし	なし	0
参考例25	なし	なし	0
参考例26	なし	なし	0
参考例27	なし	なし	31
参考例28	なし	なし	15
参考例29	なし	なし	22
参考例30	なし	なし	0
参考例31	なし	なし	1
参考例32	なし	なし	4
参考例33	なし	なし	0
参考例34	なし	なし	1
実施例35	なし	なし	32

【0052】

また、上記得られた膜を、前記電子線プローブマイクロアナライザにて膜中5箇所のN aとG aとの含有量を測定した。その平均値の結果を表4に示す。

また、当該ターゲットをマグネトロンスパッタ装置を用いて、常温、スパッタ時のA r 圧力：1.3Pa、ターゲットー基板間距離：70mm、投入電力：5W/cm²の直流スパッタにより、S iウエハ基板上に2000nmの膜を形成した。形成された膜を基板から剥がし、膜中の酸素含有量を分析した。

【表 4】

	膜中元素測定値		
	Na (at%) *	Ga (at%) *	O (ppm)
参考例1	1.3	14	240
参考例2	0.3	10	223
参考例3	0.3	19	240
参考例4	0.4	20	199
参考例5	1.8	6	486
参考例6	0.06	11	220
参考例7	0.06	11	211
参考例8	0.4	2.50	512
参考例9	0.4	16	239
参考例10	0.35	16	659
参考例11	0.5	15	827
参考例12	0.4	14	444
参考例13	0.8	20	985
参考例14	0.9	20	768
参考例15	0.05	9	421
実施例16	0.4	16	465
実施例17	0.8	19	870
実施例18	1.6	4	903
参考例19	0.3	13	679
参考例20	0.4	14	721
参考例21	0.3	30	452
参考例22	0.4	38	264
参考例23	1.3	21	220
参考例24	0.3	29	236
参考例25	0.1	31	182
参考例26	0.05	29	142
参考例27	1.4	30	354
参考例28	0.4	20	433
参考例29	0.4	22	668
参考例30	0.3	30	274
参考例31	0.1	31	439
参考例32	0.3	19	487
参考例33	0.3	27	254
参考例34	0.3	20	443
実施例35	1.4	29	894

*膜中のNa含有量=Na/(Na+Cu+Ga)×100%
 膜中のGa含有量=Ga/(Na+Cu+Ga)×100%

【0053】

「比較例」「実施例」

表5に示された成分組成及び粒径を有するCu-Ga合金粉末またはCu粉末とNa化合物粉末とを用意した。なお、Na化合物粉末は事前に乾燥を行っていない。これらの原料を表1と同様にボールミルで、指定された時間で混合した。尚、混合は大気中で行った。このように混合したものを、表6の条件で、ホットプレス、常圧焼結またはHIP焼結を行った。このように得られたターゲットは、Naの含有量が0.05～2at%の範囲外となっているか、または酸素量は100～1000ppmの範囲外となっている。

【0054】

また、表5、6中の比較例7、15、16は、混合した粉末をホットプレスでなく、真空溶解炉を用いて黒鉛製坩堝を用いて溶解し、鉄製のモールドに鑄込み、冷却後、乾式切削による機械加工を行ったものである。

10

20

30

40

【表 5】

	Cu-Ga (I)			Cu-Ga (II)			NaF	Na ₂ S	Na ₂ Se	混合時間 (hour)
	平均粒径 (μ m)	原子比組成 (Ga/Ga+Cu)	添加量 (g)	平均粒径 (μ m)	原子比組成 (Ga/Ga+Cu)	添加量 (g)	添加量 (g)	添加量 (g)	添加量 (g)	
比較例1	250	0.16	6250	-			105.00	-	-	2
比較例2	60	0.10	6350	-			0.20	-	-	0
比較例3	5	0.10	3200	1	0.3	3200	0.10	-	-	4
比較例4	1	0.10	3200	1	0.3	3200	0.42	-	-	2
比較例5	30	0.05	6150	-			0.42	-	-	3
比較例6	0.5	0.10	6400	-			1.65	-	-	3
比較例7	200	0.10	6400	-			70.00	-	-	1
比較例8	200	0.15	6450	-			-	120.00	-	1
実施例9	100	0.10	3200	70	0.2	3200	-	-	250.00	2
比較例10	77	0.20	6400	-			-	-	1.25	3
比較例11	20	0.15	6400	-			8.40	39.03	124.94	1
比較例12	60	0.20	6287	-			-	120.00	-	3
比較例13	60	0.45	6220	-			125.00	-	-	3
比較例14	3	0.30	6540	-			0.80	-	-	4
比較例15	70	0.30	6450	-			63.00	-	-	2
比較例16	1	0.30	6500	-			63.00	-	-	2
比較例17	20	0.30	6350	-			63.00	-	-	5
実施例19	1	0.30	6350	-			63.00	-	250.00	5

【表 6】

	焼結方法	焼結条件			焼結体組成			焼結体中 酸素含有量 (ppm)	焼結体 Na化合物 平均粒子径 (μ m)	焼結体 金属相 平均粒子径 (μ m)	0.1mm ² 面積中 10 μ m以上の NaF凝集体個数
		温度 ($^{\circ}$ C)	圧力 (kgf/cm ²)	キープ時間 (hour)	Na (at%) *	Ga (at%) *	Cu (at%)				
比較例1	HP	750	400	1.5	2.3	16	残	1098	8	210	6
比較例2		450	400	2.0	0.0	9	残	890	確認できず	58	0
比較例3	常圧焼結#	800	----	2.0	0.0	21	残	521	確認できず	24	0
比較例4	HP	600	400	2.0	0.01	19	残	1210	1	5	0
比較例5	HIP	300	800	2.0	0.0	6	残	251	確認できず	30	0
比較例6	常圧焼結##	960	----	3.0	0.03	11	残	5027	確認できず	102	0
比較例7	溶解鑄造	1050 **	----	----	0.0	11	残	8	確認できず	10000	0
比較例8	HIP	500	1200	2.0	2.8	14	残	1251	10	210	10
実施例9	HP	750	200	1.0	3.8	16	残	1694	12	145	8
比較例10		650	350	2.0	0.01	21	残	1249	確認できず	59	0
比較例11		700	350	2.0	3.2	14	残	1413	6	40	2
比較例12		950	100	1.5	3.0	21	残	1187	3	54	1
比較例13		700	150	2.0	3.0	40	残	1005	4	71	0
比較例14		700	300	3.0	0.02	31	残	837	確認できず	15	0
比較例15	溶解鑄造法	1150 **	----	0.3	0.02	19	残	4	確認できず	12000	0
比較例16		1250 **	----	0.5	0.0	31	残	8	確認できず	8000	0
比較例17	常圧焼結##	800	----	2.0	1.5	29	残	7437	2	42	1
実施例19	HIP	400	1000	2.0	1.5	29	残	1248	1	3	2

96%N₂、4%H₂雰囲気

大気中での焼結

**溶解時溶湯のキープ温度

*焼結体中のNa含有量=Na/(Na+Cu+Ga)×100

焼結体中のGa含有量=Ga/(Na+Cu+Ga)×100

【 0 0 5 5 】

上記比較例の評価は、上記実施例及び参考例と同様に行った。その評価結果を表7及び表8に示す。

10

20

30

40

【表 7】

	機械加工時の 割れ、欠け、 チッピング	スパッタ時の 割れや欠け	スパッタ時の 異常放電回数 (回/10min間連続放電)
比較例1	チッピングあり	なし	500
比較例2	チッピングあり	割れ	1396
比較例3	なし	なし	0
比較例4	なし	なし	0
比較例5	割れ	—	—
比較例6	焼結体加工表面 色むら、評価中 止	—	—
比較例7	なし	なし	0
比較例8	割れ	—	—
実施例9	割れ	—	—
比較例10	なし	なし	0
比較例11	なし	割れ	3992
比較例12	なし	欠け	100
比較例13	なし	割れ	6003
比較例14	なし	なし	5
比較例15	なし	なし	0
比較例16	割れ	—	—
比較例17	なし	割れ	8901
実施例19	なし	欠け	3992

【表 8】

	膜中元素測定値		
	Na (at%) *	Ga (at%) *	O (ppm)
比較例1	2.4	14.0	1100
比較例2	0.0	9	870
比較例3	0.0	20	451
比較例4	0.0	20	1171
比較例5	—	—	—
比較例6	—	—	—
比較例7	0.0	11	30
比較例8	—	—	—
実施例9	—	—	—
比較例10	0.0	19	1265
比較例11	3.0	14	1870
比較例12	2.9	22	1208
比較例13	—	—	—
比較例14	0	30	927
比較例15	0	20	98
比較例16	—	—	—
比較例17	—	—	—
実施例19	—	—	—

*膜中のNa含有量=Na/(Na+Cu+Ga)×100%

*膜中のGa含有量=Ga/(Na+Cu+Ga)×100%

【0056】

これら評価結果からわかるように、表1に示す本実施例及び参考例では、表3に示すように、機械加工時の割れ、欠け、およびチッピング及びスパッタ時の割れや欠けは、いずれも発生していないのに対し、表7に示すように、比較例1、2、5、8、16、実施例9で、機械加工時の割れや欠けが発生していると共に、比較例2、11、12、13、17、実施例19では、スパッタ中においての割れや欠けが発生した。

【0057】

また、比較例の中でNaの含有量が2.3at%以上と多く、NaF化合物、Na₂S

化合物または Na_2Se 化合物の凝集体個数が多い比較例 1, 8, 11, 12, 13、実施例 9 は、機械加工時又はスパッタ時に欠けが生じている。また、金属相の粒子径が大きい比較例 1, 7, 8, 15, 16、実施例 9 は、加工中でもターゲットにチッピングや割れが発生する。

溶解鑄造法による比較例 7, 15, 16 は、原料に添加した Na 化合物が溶解鑄造中で蒸発が生じ、ターゲット中の Na 含有量が著しく低下した。また、 Na 化合物の凝集は少ないが Na の含有量が 3.0 at% と高い比較例 12 と、 Na の含有量が 0.0 at% と Na 量が検出されず、またホットプレス温度が 450℃ と低い比較例 2 と、 Na の含有量が 0.0 at% と Na 量が検出されず、またHIP 温度が 300℃ と低い比較例 5 は、加工時またはスパッタ時に割れや欠けが生じている。

10

比較例 1, 2, 4, 8, 10~13, 実施例 9, 19 は原料粉末が大気中で混合しており、 Cu 原料粉末または CuGa 原料粉末が酸化され、ホットプレスやHIP で作製したターゲット中の酸素濃度が、同様な原料粉末を不活性ガス中で混合した混合粉によるものより酸素濃度が高い。一方、鑄造法で得られた比較例 7, 15, 16 のターゲットは真空溶解中に酸素が除去され、得られたターゲットの酸素含有量が低い。水素含有雰囲気中で焼結した比較例 3 のターゲットも、焼結中の水素還元により酸素濃度が低減された。

また、大気での常圧焼結温度が 960℃ と高く、さらにターゲット中の Na の含有量が 0.03 at% と極端に少ない比較例 6 は、大気焼結のためターゲットの一部表面より溶融が確認されており、さらに表面全体が酸化し、色むらが発生したため評価に至らなかった。 Na の含有量が 0.05 at% 未満の少ない比較例は、得られた膜に Na が殆ど含有せず、発明の目的を達成できなかった。

20

【0058】

また、比較例 1, 2, 11, 12, 13, 14, 17, 実施例 19 では、スパッタ時の異常放電回数がいずれも 100 回以上発生したのに対し、本発明の実施例 19 以外の実施例と参考例とでは、いずれも 50 回以下であった。

【0059】

このように本発明のスパッタリングターゲットでは、スパッタリングターゲットの Se を除く金属成分として、 Ga : 1~40 at%、 Na : 0.05~2 at% 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、 Na がセレン化ナトリウム状態で含有されているので、スパッタ法により、発電効率の向上に有効な Na を良好に含有した Cu-Ga 膜を成膜することができる。

30

したがって、本発明のスパッタリングターゲットを用いてスパッタ法により光吸収層を成膜することで、 Na を良好に添加でき、発電効率の高い太陽電池を作製可能である。

【0060】

なお、本発明の技術範囲は上記実施形態及び上記実施例に限定されるものではなく、本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。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4K029 AA06 AA09 AA24 BA21 BB10 CA05 DC04 DC07 DC09 DC39
FA07
5F151 AA10 CB15 FA06 GA03