

(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  
2011年9月22日(22.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2011/114657 A1

- (51) 国際特許分類:  
C23C 14/34 (2006.01) C22C 9/00 (2006.01)  
B22F 3/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/001352
- (22) 国際出願日: 2011年3月8日(08.03.2011)
- (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 2010-063214 2010年3月18日(18.03.2010) JP  
特願 2011-036656 2011年2月23日(23.02.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 張 守斌 (ZHANG, Shoubin) [CN/JP]; 〒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). 小路 雅弘 (SHOJI, Masahiro) [JP/JP]; 〒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). 白井 孝典 (SHIRAI, Yoshinori) [JP/JP]; 〒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: 高岡 亮一(TAKAOKA, Ryoichi); 〒1710021 東京都豊島区西池袋5-4-7 池袋トーセイビル5階 高岡IP特許事務所 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, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: SPUTTERING TARGET AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(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) Abstract: Disclosed is a sputtering target that makes it possible to use sputtering to form a good copper-gallium film with sodium added thereto. Also disclosed is a method for manufacturing said sputtering target. The disclosed sputtering target contains, by atomic percent, 20-40% gallium, 0.05-2% sodium, and 0.025-1.0% sulfur, with the remainder comprising copper and unavoidable impurities. The disclosed method for fabricating said sputtering target includes a step in which either a mixture of Na<sub>2</sub>S powder and a Cu-Ga alloy powder or a mixture of Na<sub>2</sub>S powder, a Cu-Ga alloy powder, and pure copper powder is either hot-pressed in a vacuum or inert gas atmosphere or sintered via hot isostatic pressing.

(57) 要約: 【課題】 スパッタ法により良好にNa添加されたCu-Ga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】 Ga: 20~40at%を含有し、さらに、Na: 0.05~2at%およびS: 0.025~1.0at%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する。また、このスパッタリングターゲットを作製する方法は、Na<sub>2</sub>S粉末とCu-Ga合金粉末との混合粉末、又はNa<sub>2</sub>S粉末とCu-Ga合金粉末と純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、または、熱間静水圧法で焼結する工程を有している。



WO 2011/114657 A1

## 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] 本発明は、太陽電池の光吸収層を形成するためのCu-In-Ga-Se四元系合金膜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。

### 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に供せられるようになり、この化合物半導体による薄膜太陽電池は、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Cu-In-Ga-Se四元系合金膜からなる光吸収層が形成され、このCu-In-Ga-Se四元系合金膜からなる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た基本構造を有している。

[0003] 上記Cu-In-Ga-Se四元系合金膜からなる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Cu-In-Ga-Se四元系合金膜からなる光吸収層は高いエネルギー変換効率が得られるものの、蒸着法による成膜は速度が遅いため、大面積成膜した場合、膜厚の面内分布の均一性が不足している。そのために、スパッタ法によってCu-In-Ga-Se四元系合金膜からなる光吸収層を形成する方法が提案されている。

[0004] このCu-In-Ga-Se四元系合金膜をスパッタ法により成膜する方法として、まず、Cu-Ga二元系合金スパッタリング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、このCu-Ga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によりIn膜を成膜し、得られたCu-Ga二元系合金膜およびIn膜からなる積層膜をSe及びS雰囲気中で熱処理してCu-In-Ga-Se四元系合金膜を形

成する方法（いわゆる、セレン化法）が提案されている（特許文献1、2参照）。

- [0005] 一方、Cu-In-Ga-Se四元系合金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の添加が要求されている。例えば、非特許文献1では、プリカーサー膜（Cu-In-Ga-Se四元系合金膜）中のNa含有量が、0.1%程度が一般的と提案している。

### 先行技術文献

#### 特許文献

- [0006] 特許文献1：特許第3249408号公報  
特許文献2：特開2009-135299号公報

#### 非特許文献

- [0007] 非特許文献1：A. Romeo、「Development of Thin-film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 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

- [0008] 前記スパッタにより前記光吸収層へNaを添加させるためのスパッタリングターゲットおよびその製造方法には、以下の課題が残されている。すなわち、スパッタ法ではスパッタリングターゲットへのNa添加は非常に困難であるという問題である。特に、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スパッタリング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（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を用いたスパッタリングターゲットの製造は非常に困難であった。
- [0009] 本発明は、前述の課題に鑑みてなされたもので、スパッタ法により良好にNa添加されたCu-Ga膜が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を目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、Naが良好に添加されたCu-Gaスパッタリングターゲットを製造するべく研究を行った。その結果、金属Naの状態ではなく化合物状態の $\text{Na}_2\text{S}$ 粉末を用いてスパッタリングターゲットに添加すれば、良好にNaを添加可能であることを突き止めた。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。すなわち、本発明のスパッタリングターゲットは、Ga：20～40at%を含有し、さらに、Na：0.05～2at%およびS：0.025～1.0at%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ことを特徴とする。
- [0011] このスパッタリングターゲットでは、Ga：20～40at%を含有し、さらに、Na：0.05～2at%およびS：0.025～1.0at%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。なお、このNaを含有したCu-Ga膜における硫黄(S)は、太陽電池の光吸収層の特性に特に影響を及ぼさない。
- [0012] なお、Naの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、スパッタによって形成されるCu-Ga-Na-S膜のMo電極への密着力が顕著に低下し、セレン化プロセス中に膜剥がれが発生するためである。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、Naの好ましい量は、0.1at%～0.5at%である。また、硫黄(S)の添加量を上記範囲内に設定した理由は、S添加量が1.0at%を超えると、硫黄によって太陽電池の中のpn接合品質が低下し、太陽電池の高いFF(曲線因子)が達成できないという問題があるためである。一方、S添加量が0.025at%より少ないと、Naに対してSが欠損となり、Sサイトに酸素が入り、Naと結合することになる。その結果、スパッタリングターゲッ

ト中の酸素含有量が異常に増加し、スパッタで作成したプリカーサー膜中の酸素が異常に増加することになり、太陽電池の変換効率を低下させるためである。

- [0013] また、本発明のスパッタリングターゲットは、CuとGaとからなる金属相の素地中に $\text{Na}_2\text{S}$ 相が分散している組織を有すると共に、前記 $\text{Na}_2\text{S}$ 相の平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。導電性のCu-Gaスパッタリングターゲットに化合物状態の $\text{Na}_2\text{S}$ を添加すると、従来のCu-Gaスパッタリングターゲットのように直流スパッタをしようとする、 $\text{Na}_2\text{S}$ による異常放電が発生しやすくなる。太陽電池の光吸収層は非常に厚く（例えば、 $1000\text{nm}\sim 2000\text{nm}$ ）、従ってCu-Ga膜は非常に厚いので、異常放電のために高速成膜に適した直流スパッタができないと、太陽電池の量産が現実的に困難になる。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、 $\text{Na}_2\text{S}$ の粒子サイズを最適化することで、従来のCu-Gaスパッタリングターゲットと同様の直流スパッタを可能にした。
- [0014] すなわち、本発明のスパッタリングターゲットでは、CuとGaとからなる金属相の素地中に $\text{Na}_2\text{S}$ 相が分散している組織を有すると共に、 $\text{Na}_2\text{S}$ 相の平均粒径を $5\mu\text{m}$ 以下にすることで、 $\text{Na}_2\text{S}$ 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。含有する $\text{Na}_2\text{S}$ 相は絶縁物であるため、平均粒径が $5\mu\text{m}$ を越えると、異常放電が多発し、直流スパッタが不安定になる。したがって、本発明では、 $\text{Na}_2\text{S}$ 相の平均粒径を $5\mu\text{m}$ 以下に設定することで、安定した直流スパッタが可能になる。なお、スパッタリングターゲット断面を電子プローブマイクロアナライザ（以下、EPMAと称す）を用いて観察する際、約 $0.1\text{mm}^2$ 視野中に $40\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の大きな $\text{Na}_2\text{S}$ 粒子個数は3個以下であることが好ましい。
- [0015] 本発明のスパッタリングターゲットの製造方法は、上記本発明のスパッタリングターゲットを作製する方法であって、 $\text{Na}_2\text{S}$ 粉末とCu-Ga合金粉末との混合粉末、又は $\text{Na}_2\text{S}$ 粉末とCu-Ga合金粉末と純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。すなわち、こ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、真空または不活性ガス雰囲気中でホットプレスすることで、 $\text{Na}_2\text{S}$ を均一に分散分布させたスパッタリングターゲットを得ることができる。さらに、溶解法で作った上記組成のスパッタリングターゲットは $\text{Na}_2\text{S}$ が粒界に偏析するため機械的強度が低く、機械加工の際に割れやすい。一方、ホットプレス法で作った本発明のスパッタリングターゲットは、 $\text{Na}_2\text{S}$ がCuとGaとからなる金属相の素地中に存在し、スパッタリングターゲットの強度に影響を与えず、焼結、機械加工、スパッタのいずれの過程においても、割れが発生せず、また安定して成膜できる。

[0016] また、本発明のスパッタリングターゲットの製造方法は、ホットプレス法を採用する場合、温度： $500^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ で焼結を行うことを特徴とする。

すなわち、このスパッタリングターゲットの製造方法では、ホットプレス法にて、温度： $500^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ で焼結を行うので、異常放電が少なく、またより良好な耐スパッタ割れ性を有するスパッタリングターゲットが得られる。なお、ホットプレス時の保持温度を上記範囲内に設定した理由は、 $500^\circ\text{C}$ 未満であると、スパッタリングターゲット密度が十分に上がらず、スパッタリング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、ホットプレス時の保持温度が $800^\circ\text{C}$ を越えると、 $\text{Na}_2\text{S}$ がCu-GaやCu粒子の粒界に移動し凝集するため、焼結体の強度が低下し、機械加工や、スパッタ時の割れが発生しやすくなるためである。なお、より好ましいホットプレス時の保持温度は、 $600^\circ\text{C}\sim 750^\circ\text{C}$ の範囲内である。

[0017] 本発明のスパッタリングターゲットの製造方法は、上記本発明のスパッタリングターゲットを作製する方法であって、 $\text{Na}_2\text{S}$ 粉末とCu-Ga合金粉末との混合粉末、又は $\text{Na}_2\text{S}$ 粉末とCu-Ga合金粉末と純Cu粉末との混合粉末を、熱間静水圧プレスにより焼結する工程を有していることを特徴とする。すなわち、こ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、熱間静水圧プレスにより焼結することで、 $\text{Na}_2\text{S}$ を均一に分散分布

させたスパッタリングターゲットを得ることができる。さらに、溶解法で作った上記組成のスパッタリングターゲットは $\text{Na}_2\text{S}$ が粒界に偏析するため機械的強度が低く、機械加工の際に割れやすい。一方、熱間静水圧プレスで作った本発明のスパッタリングターゲットは、 $\text{Na}_2\text{S}$ が $\text{Cu}$ と $\text{Ga}$ とからなる金属相の素地中に存在し、スパッタリングターゲットの強度に影響を与えず、焼結、機械加工、スパッタのいずれの過程においても、割れが発生せず、また安定して成膜できる。

[0018] また、本発明のスパッタリングターゲットの製造方法は、熱間静水圧プレスを採用する場合、温度： $500\sim 800^\circ\text{C}$ 、圧力： $300\text{ kg f/cm}^2$ 以上で行うことを特徴とする。上記の熱間静水圧プレスの温度と圧力とを上記範囲内に設定した理由は、 $500^\circ\text{C}$ 未満または $300\text{ kg f/cm}^2$ 未満であると、スパッタリングターゲット密度が十分に上がらず、スパッタリング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、温度が $800^\circ\text{C}$ を越えると、 $\text{Na}_2\text{S}$ が $\text{Cu-Ga}$ や $\text{Cu}$ 粒子の粒界に移動し凝集するため、スパッタリングターゲットの強度が低下し、機械加工時や、スパッタ中に割れや欠けが発生しやすくなる。なお、より好ましい温度は、 $550^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ の範囲内である。また、圧力については、装置の性能に鑑みて、 $1500\text{ kg f/cm}^2$ 以下とすることが好ましい。

### 発明の効果

[0019] 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、 $\text{Ga}$ ： $20\sim 40\text{ at}\%$ を含有し、さらに、 $\text{Na}$ ： $0.05\sim 2\text{ at}\%$ および $\text{S}$ ： $0.025\sim 1.0\text{ at}\%$ を含有し、残部が $\text{Cu}$ 及び不可避不純物からなる成分組成を有するので、スパッタ法により、発電効率の向上に有効な $\text{Na}$ を含有した $\text{Cu-Ga}$ 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 $\text{Cu-Ga}$ 膜中に $\text{Na}$ 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。

### 発明を実施するための形態

[0020] 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。

[0021] 本実施形態のスパッタリングターゲットは、Ga : 20 ~ 40 at % を含有し、さらに、Na : 0.05 ~ 2 at % および S : 0.025 ~ 1.0 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ている。

また、本実施形態のスパッタリングターゲットは、CuとGaとからなる金属相の素地中にNa<sub>2</sub>S相が分散している組織を有すると共に、前記Na<sub>2</sub>S相の平均粒径が5 μm以下である。なお、ターゲット断面を、EPMAを用いて観察する際、0.1 mm<sup>2</sup>視野中に40 μm ~ 10 μmの大きなNa<sub>2</sub>S粒子個数が3個以下であることが好ましい。

[0022] 上記本実施形態のスパッタリングターゲットを作製する方法は、Na<sub>2</sub>S粉末とCu-Ga合金粉末との混合粉末、又はNa<sub>2</sub>S粉末とCu-Ga合金粉末と純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。なお、上記ホットプレスでの焼結は、ホットプレス時の保持温度が500°C ~ 800°Cの温度範囲内で行われる。

[0023] このホットプレスを行うための原料粉末の製造は、例えば以下の(1) ~ (3)のいずれかの方法で行う。(1) Na<sub>2</sub>S粉末として、純度3N以上、一次粒子径0.3 μm以下のものを準備し、これを粉砕装置(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、平均二次粒子径5 μm以下に解砕する。さらに、この解砕粉をスパッタリングターゲット組成となるようにCu-Ga合金粉末と共に配合し、混合装置(例えば、ボールミル、ヘンシェルミキサー、ジェットミル、V型混合機等)を用いて混合、分散し、ホットプレス用原料粉末とする。なお、Na<sub>2</sub>Sは水に溶解されるので、水を使う湿式粉砕混合装置よりも水を使わない乾式粉砕混合装置の使用が好ましい。

[0024] (2) Na<sub>2</sub>S粉末は、純度3N以上、一次粒子径0.3 μm以下のものを準備し、これを、スパッタリングターゲット組成となるようにCu-Ga合金粉末と共に配合し、両者を同時に粉砕装置(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、混合及び $\text{Na}_2\text{S}$ 粉末の解砕を同時に行い、 $\text{Na}_2\text{S}$ 粉末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、ホットプレス用原料粉末とする。

[0025] (3) 予めスパッタリングターゲット組成よりもGa濃度の高いCu-Ga合金粉末を準備し、まず、これを $\text{Na}_2\text{S}$ 粉末と混合してから、さらに、スパッタリングターゲット組成となるように前記Cu-Ga合金粉末よりもGa濃度の低いCu-Ga合金粉末(または純Cu粉末)を追加し、三者が均一になるように混合してホットプレス用原料粉末とする。

[0026] 次に、上記(1)~(3)のいずれかの方法で混合したホットプレス用原料粉末を乾燥環境で保管する。これは、 $\text{Na}_2\text{S}$ 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の酸化防止のため、ホットプレスは、真空または不活性ガス雰囲気中で行う。ホットプレスの圧力がスパッタリング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 $100\sim 500\text{kgf}/\text{cm}^2$ とする。また、加圧は、焼結昇温開始前から行ってもよいし、一定な温度に到達してから行ってもよい。

[0027] 次に、上記ホットプレス法で焼結したCu-Ga- $\text{Na}_2\text{S}$ 焼結体は、通常放電加工、切削または研削工法を用いて、スパッタリングターゲットの指定形状に加工する。

[0028] 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Cu合金からなるバッキングプレートにボンディングし、スパッタに供する。

[0029] なお、加工済みのスパッタリングターゲットの酸化、吸湿を防止するため、スパッタリングターゲット全体を真空パックまたは不活性ガス置換したパックを施すことが好ましい。

[0030] このように作製したCu-Ga-Na-Sスパッタリングターゲットを用いたスパッタは、直流(DC)マグネトロンスパッタ法にて、Arガス中で行う。このときの直流スパッタでは、パルス電圧を付加するパルス重畳電源を用いてもよいし、パルスなしのDC電源でもよい。また、スパッタ時の投入

電力密度は $1 \sim 10 \text{ W/cm}^2$ が好ましい。また、Cu-Ga-Na-Sスパッタリングターゲットで作成する膜の厚みは、 $200 \text{ nm} \sim 2000 \text{ nm}$ とする。

- [0031] この本実施形態のスパッタリングターゲットでは、Ga :  $20 \sim 40 \text{ at} \%$ を含有し、さらに、Na :  $0.05 \sim 2 \text{ at} \%$ およびS :  $0.025 \sim 1.0 \text{ at} \%$ 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するので、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、CuとGaとからなる金属相の素地中に $\text{Na}_2\text{S}$ 相が分散している組織を有すると共に、 $\text{Na}_2\text{S}$ 相の平均粒径を $5 \mu\text{m}$ 以下にすることで、 $\text{Na}_2\text{S}$ 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。
- [0032] 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ホットプレスすることで、 $\text{Na}_2\text{S}$ を均一に分散分布させたスパッタリングターゲットを製造することができる。
- [0033] なお、上述の実施形態においては、真空または不活性ガス雰囲気中でのホットプレスによってスパッタリングターゲットを作製したが、本発明はこれに限定されず、熱間静水圧プレスによりスパッタリングターゲットを作製することもできる。すなわち、本発明の他の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、 $\text{Na}_2\text{S}$ 粉末とCu-Ga合金粉末との混合粉末、又は $\text{Na}_2\text{S}$ 粉末とCu-Ga合金粉末と純Cu粉末との混合粉末を、熱間静水圧プレスにより焼結する工程を有している。
- [0034] 上記熱間静水圧プレスでの焼結は、温度： $500 \sim 800^\circ\text{C}$ 、圧力： $300 \text{ kgf/cm}^2$ 以上で行われる。熱間静水圧プレスは、Cu-Ga合金またはCuの酸化防止のため、真空または不活性ガス雰囲気中で行う。また、加圧は、焼結昇温開始前から行ってもよいし、一定な温度に到達してから行ってもよい。なお、原料粉末の製造・保管および熱間静水圧プレスで焼結したCu-Ga-Na<sub>2</sub>S焼結体の加工は、上述のホットプレスの場合と同様の方

法が採用できる。このような他の実施形態のスput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、熱間静水圧プレスにより焼結することで、 $\text{Na}_2\text{S}$ を均一に分散分布させたスputタリングターゲットを製造することができる。

### 実施例 1

[0035] 次に、本発明に係るスput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実際に作製した実施例により、評価した結果を説明する。「実施例」 まず、表 1 に示される成分組成および粒径を有する  $\text{Cu-Ga}$  合金粉末および純  $\text{Cu}$  粉末（純度 4 N、平均粒径  $5 \mu\text{m}$ ）、さらに純度 3 N、一次平均粒子径  $0.2 \mu\text{m}$  の  $\text{Na}_2\text{S}$  粉末を準備した。これらの原料を表 1 に示す実施例 1 ~ 10 の組合せにて容積 10 L のポリエチレン製ポットに  $\phi 5 \text{mm}$  の  $\text{ZrO}_2$  ボールと共に装填して、指定された時間でボールミル混合した。得られた混合粉末は、表 2 に指定された条件にて焼結した。ホットプレス法の場合、黒鉛モールドを用いて真空ホットプレスにて焼結し、さらに、研削加工にて  $\phi 125 \text{ (mm)} \times 5 \text{ (mm)}$  T のスputタリングターゲット（実施例 1 ~ 10）を作製した。尚、前記  $\text{Cu-Ga}$  合金粉末は、ガスアトマイズ法にて作成し、分級して採取した。また、熱間静水圧プレス（HIP）の場合（実施例 11 ~ 13）、まず混合粉末を金型に充填し、常温にて  $1500 \text{ kgf/cm}^2$  で加圧成形する。得られた成形体を  $0.5 \text{ mm}$  厚みのステンレス容器に装入した後、真空脱気を経て、HIP に供した。

[0036]

[表1]

実施例	Cu-Ga合金粉末			純Cu粉末	Na <sub>2</sub> S粉末	混合時間
	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	組成 (at%) (Ga/Ga+Cu)	添加量 (g)	添加量 (g)	添加量 (g)	hour
1	10	20	6470	0	2.3	8
2	60	20	6380	0	39.0	20
3	50	40	6590	0	4.0	10
4	25	40	6550	0	20.0	15
5	100	30	6530	0	4.0	15
6	150	30	6490	0	20.0	10
7	120	30	6445	0	39.0	24
8	10	30	6260	0	78.0	24
9	30	48	4200	2300	39.0	20
10	100	48	4200	2300	20.0	10
11	10	20	6470	0	2.3	8
12	10	30	6260	0	78.0	24
13	30	48	4200	2300	39.0	20

[表2]

実施例	ホットプレス またはHIPの 保持温度	ホットプレス またはHIPの 圧力(kgf/cm <sup>2</sup> )	ホットプレス またはHIPの 時間(hour)
1	800	150	3
2	800	150	3
3	550	500	4
4	550	500	4
5	700	200	1
6	700	200	1
7	600	300	2
8	600	300	2
9	750	350	2
10	750	350	2
11	650	1000	1.5
12	700	700	1
13	650	1000	1

- [0037] 「評価」 本実施例 1～13 について、研削加工後のスパッタリングターゲットの欠けや、割れ発生の有無を目視にて観察し、さらに得られた焼結体の組織をEPMA（日本電子株式会社製JXA-8500F）で観察した。また、上記観察は倍率500倍にて観察可能な $\text{Na}_2\text{S}$ 粒子（ $0.5\ \mu\text{m}$ 以上）のサイズを測定し、以下の方法にて粒子の平均サイズを計算した。（a）上記EPMAにより500倍のCOMPO像（観察範囲は $60\ \mu\text{m} \times 80\ \mu\text{m}$ ）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、 $\text{Na}_2\text{S}$ 粒子は、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 Ver 5.6.2（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、32%のしきい値を使用し $\text{Na}_2\text{S}$ 粒子を示す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 $\text{Na}_2\text{S}$ 粒子とし、個々の粒子のサイズを測定し、平均粒径を求める。収縮および膨張の倍率としては、例えば、2.3%である。
- [0038] また、同時に、作製したCu-Ga-Na-Sスパッタリングターゲット中のGa、Na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。なお、Sは、炭素・硫黄分析装置（堀場製作所）を用いて分析した。
- [0039] さらに、当該スパッタリングターゲットを、マグネトロンスパッタ装置を用いて、電力密度 $5\ \text{W}/\text{cm}^2$ 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 $3.2\ \text{mm}$ 青板ガラスに $1000\ \text{nm}$ 成膜した。なお、Moスパッタ膜の厚みは $500\ \text{nm}$ とした。また、スパッタ時のAr圧力は $1.3\ \text{Pa}$ とし、スパッタリングターゲット-基板間距離は $70\ \text{mm}$ 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1

0分間の連続スパッタ中での、異常放電の発生回数をスパッタ電源に付属するアーキングカウンターにて自動的に記録した。

[0040] このようなスパッタを5回繰り返した後、スパッタリングターゲットの表面を観察し、スパッタ時の割れの有無および5回スパッタの合計異常放電回数について確認した。その結果を、表3に示す。

[表3]

実施例	加工後の 欠け割れ の有無	ターゲット中の元素 含有量分析結果(at%)			ターゲット中の Na <sub>2</sub> S平均粒径 ( $\mu$ m)	スパッタ後 ターゲット 割れ有無	スパッタ中 異常放電 の回数
		Ga	Na	S			
1	なし	20	0.1	0.03	3.2	なし	0
2	なし	20	1.0	0.5	2.2	なし	1
3	なし	40	0.1	0.05	3.4	なし	0
4	なし	40	0.5	0.3	3.1	なし	0
5	なし	30	0.1	0.05	2.4	なし	0
6	なし	30	0.5	0.2	1.7	なし	1
7	なし	30	1.0	0.5	4.0	なし	0
8	なし	30	2.0	1	4.9	なし	2
9	なし	30	1.0	0.5	1.9	なし	0
10	なし	30	0.5	0.3	3.1	なし	0
11	なし	20	0.1	0.04	3.1	なし	0
12	なし	30	2.0	0.9	4.6	なし	1
13	なし	30	1.1	0.6	2.0	なし	0

[0041] また、上記得られた膜を、前記EPMAにて膜中5箇所 Na、S、Ga含有量を測定した。

[表4]

実施例	膜中の元素含有量分析結果(at%)		
	Ga	Na	S
1	22	0.1	0.0
2	21	0.9	0.4
3	43	0.1	0.0
4	43	0.5	0.3
5	32	0.1	0.0
6	31	0.5	0.2
7	33	1.1	0.4
8	31	1.8	1.0
9	32	1.0	0.3
10	33	0.6	0.2
11	20	0.1	0.0
12	32	2.0	0.8
13	29	0.9	0.2

[0042] 「比較例」 表5に示された成分組成及び粒径を有するCu-Ga合金粉末および純Cu粉末を用意し、さらに、表1と同様のNa<sub>2</sub>S粉末を用意した。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。このように混合したものを、表6の条件でホットプレス焼結、HIP焼結または溶解鋳造を行った。このように得られた比較例のスputタリングターゲットの配合組成は、Naの含有量が0.05~2at%の範囲外となっている。

[0043] また、表6に示すように表5中の比較例8, 10は、混合した粉末をホットプレス法またはHIP法で製造するのではなく、真空溶解炉を用いて黒鉛製坩堝を用いて1000℃にて溶解し、鉄製のモールドに鋳込み、冷却後、機械加工を行ったものである。

[表5]

比較例	Cu-Ga合金粉末			純Cu粉末	Na <sub>2</sub> S粉末	混合時間
	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	組成(at%) (Ga/Ga+Cu)	添加量 (g)	添加量 (g)	添加量 (g)	hour
1	40	20	6470	0	1.6	8.0
2	60	20	6380	0	120.0	20.0
3	50	40	6590	0	0.4	10.0
4	25	40	6550	0	160.0	30.0
5	100	30	6530	0	0.0	15.0
6	150	30	6490	0	1.6	10.0
7	120	30	6445	0	110.0	3.0
8	Cu:4257g, Ga:2005g, Na <sub>2</sub> S:80g					
9	30	48	4200	2300	1.6	20.0
10	Cu:4420g, Ga:2080g, Na <sub>2</sub> S:90g					
11	40	20	6470	0	1.6	8.0
12	60	32	6500	0	90.0	3.0

[表6]

比較例	ホットプレス またはHIPの 保持温度	ホットプレス またはHIPの 圧力(kgf/cm <sup>2</sup> )	ホットプレス またはHIPの 時間(hour)
1	800	150	3
2	950	150	3
3	550	500	4
4	350	500	4
5	700	200	1
6	700	200	1
7	700	300	2
8	溶解法		
9	750	350	2
10	溶解法		
11	400	250	2
12	450	200	5

[0044] 上記比較例の評価は、上記実施例と同様に行った。その評価結果を表7及び

表 8 に示す。

[表7]

比較例	加工後の 欠け割れ の有無	ターゲット中の元素 含有量分析結果(at%)			ターゲット中の Na <sub>2</sub> S平均粒径 ( $\mu$ m)	スパッタ後 ターゲット 割れ有無	スパッタ中 異常放電 の回数
		Ga	Na	S			
1	なし	20	0.0	0.0	2.1	なし	1
2	なし	20	2.8	1.3	4.0	割れ	3200
3	なし	40	0.0	0.0	3.2	なし	2
4	なし	40	4.2	1.7	3.3	割れ	16000
5	なし	30	0.0	0.0	なし	なし	0
6	なし	30	0.0	0.0	1.9	なし	1
7	なし	30	3.0	1.2	16.0	割れ	5000
8	割れ	30	2.1	1.0	測定せず	ターゲットできず	測定できず
9	なし	30	0.0	0.0	2.0	なし	0
10	欠け	30	2.3	1.0	測定せず	割れ	15670
11	割れ	19	0.0	0.0	測定できず	ターゲットできず	測定できず
12	割れ	30	2.4	1.0	測定できず	ターゲットできず	測定できず

[表8]

比較例	膜中の元素含有量分析結果(at%)		
	Ga	Na	S
1	21	0.0	0.0
2	22	3.0	1.1
3	43	0.0	0.0
4	44	4.0	2.0
5	32	0.0	0.0
6	32	0.0	0.0
7	31	3.0	1.5
8	成膜できず		
9	32	1.0	0.3
10	33	0.6	0.2
11	成膜できず		
12	成膜できず		

[0045] 以上の評価結果からわかるように、本実施例では、表 3 に示すように、機械加工時の割れ及びスパッタ時の割れは、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 8, 10, 11, 12 で、機械加工時の割れや欠

けが発生している。また、比較例 2, 4, 7, 10 では、スパッタ時の割れが発生した。

[0046] すなわち、溶解鑄造法により製造した比較例 8 と 10 は、機械加工時に割れが生じていることが判る。また、HIP 温度が  $500^{\circ}\text{C}$  より低く、圧力が  $300\text{ kgf/cm}^2$  より低い比較例 11, 12 の場合、焼結体の機械強度が低く加工時に割れが生じ、スパッタ可能なスパッタリングターゲットが作製できなかった。Na の含有量が 2.8 at% と多く、ホットプレス時の保持温度が  $950^{\circ}\text{C}$  と高い比較例 2 と、Na の含有量が 3 at% と多く、 $\text{Na}_2\text{S}$  の平均粒径が  $16\ \mu\text{m}$  と大きい比較例 7 と、Na の含有量が 4.2 at% と多く、ホットプレス時の保持温度が  $350^{\circ}\text{C}$  と低い比較例 4 は、いずれもスパッタ時に割れが生じている。

[0047] また、本実施例では、スパッタ時の異常放電回数がいずれも 10 回以下であるのに対し、比較例 2, 4, 7, 10 では、いずれも 1000 回以上発生した。すなわち、Na の含有量が 2.8 at% と多く、ホットプレス時の保持温度が  $950^{\circ}\text{C}$  と高い比較例 2 と、Na の含有量が多く、 $\text{Na}_2\text{S}$  平均粒径が  $16\ \mu\text{m}$  と大きい比較例 7 と、Na の含有量が 4.2 at% と多く、ホットプレス時の保持温度が  $350^{\circ}\text{C}$  と低い比較例 4 と、Na の含有量が 2.3 at% と多く、また溶解法で作成した比較例 10 は、多くの異常放電が発生している。

[0048] また、Na の含有量が 0.03 at% 以下である比較例 1, 3, 5, 6, 9 では、膜中 Na が 0.01 at% 以下でほとんど膜中に含有されていない。

なお、比較例 8, 11, 12 では、機械加工時に割れが生じたため、 $\text{Na}_2\text{S}$  の粒子サイズ測定を行っていない。

[0049] このように本発明のスパッタリングターゲットでは、Ga : 20~40 at% を含有し、さらに、Na : 0.05~2 at% および S : 0.025~1.0 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するので、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。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。

[0050] 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。

### 請求の範囲

- [請求項1] Ga : 20 ~ 40 at % を含有し、さらに、Na : 0.05 ~ 2 at % および S : 0.025 ~ 1.0 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す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、Cu と Ga とからなる金属相の素地中に  $\text{Na}_2\text{S}$  相が分散している組織を有すると共に、前記  $\text{Na}_2\text{S}$  相の平均粒径が  $5\ \mu\text{m}$  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。
- [請求項3] 請求項1に記載のスパッタリングターゲットを作製する方法であって、 $\text{Na}_2\text{S}$  粉末と Cu-Ga 合金粉末との混合粉末、又は  $\text{Na}_2\text{S}$  粉末と Cu-Ga 合金粉末と純 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スパッタリングターゲットの製造方法。
- [請求項4] 請求項3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、ホットプレス時の保持温度が  $500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$  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。
- [請求項5] 請求項1に記載のスパッタリングターゲットを作製する方法であって、 $\text{Na}_2\text{S}$  粉末と Cu-Ga 合金粉末との混合粉末、又は  $\text{Na}_2\text{S}$  粉末と Cu-Ga 合金粉末と純 Cu 粉末との混合粉末を、熱間静水圧プレスにより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、温度 :  $500 \sim 800^\circ\text{C}$ 、圧力 :  $300\ \text{kgf}/\text{cm}^2$  以上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。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/001352

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/34(2006.01)i, B22F3/14(2006.01)i, C22C9/00(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, B22F3/14, C22C9/00

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

WPI, JSTPlus (JDreamII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-266626 A (Shell Solar GmbH), 11 October 2007 (11.10.2007), entire text & US 5626688 A & EP 715358 A2 & DE 4442824 C1	1-6
A	JP 2003-197941 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 11 July 2003 (11.07.2003), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 10-074967 A (Kabushiki Kaisha Moririka), 17 March 1998 (17.03.1998), entire text (Family: none)	1-6

 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
24 March, 2011 (24.03.11)Date of mailing of the international search report  
05 April, 2011 (05.04.11)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/001352

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Tooru TANAKA, Yasutaka DEMIZU, Akira YOSHIDA, Toshiyuki YAMAGUCHI, Preparation of Cu(In,Ga) <sub>2</sub> Se <sub>3.5</sub> thin films by radio frequency sputtering from stoichiometric Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> and Na <sub>2</sub> Se mixture target, Journal of Applied Physics, 1997.06, Vol.81, No.11, p7619-p7622	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C23C14/34(2006.01)i, B22F3/14(2006.01)i, C22C9/00(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 (IPC))  
 Int.Cl. C23C14/00-14/58, B22F3/14, C22C9/00

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 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2011年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2011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)  
 WPI, JSTPlus (JDreamII)

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
A	JP 2007-266626 A (シェル ソーラー ゲゼルシャフト ミット ベ シュレンクテル ハフツング) 2007. 10. 11, 全文 & US 5626688 A & EP 715358 A2 & DE 4442824 C1	1-6
A	JP 2003-197941 A (松下電器産業株式会社) 2003. 07. 11, 全文 (フ ァミリーなし)	1-6
A	JP 10-074967 A (株式会社モリリカ) 1998. 03. 17, 全文 (ファミリ ーなし)	1-6

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	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 24. 03. 2011	国際調査報告の発送日 05. 04. 2011
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 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) 亀代 陽子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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
A	Tooru TANAKA, Yasutaka DEMIZU, Akira YOSHIDA, Toshiyuki YAMAGUCHI, Preparation of $\text{Cu}(\text{In,Ga})_2\text{Se}_{3.5}$ thin films by radio frequency sputtering from stoichiometric $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ and $\text{Na}_2\text{Se}$ mixture target, Journal of Applied Physics, 1997.06, Vol.81, No.11, p7619-p7622	1-6