

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5501774号  
(P5501774)

(45) 発行日 平成26年5月28日 (2014. 5. 28)

(24) 登録日 平成26年3月20日 (2014. 3. 20)

(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 2 C 9/00
<b>C 2 2 C</b> 1/04 (2006. 01)	C 2 2 C 1/04 A
<b>B 2 2 F</b> 3/14 (2006. 01)	B 2 2 F 3/14 D
<b>B 2 2 F</b> 3/15 (2006. 01)	B 2 2 F 3/15 M
請求項の数 2 (全 8 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2010-9691 (P2010-9691)	(73) 特許権者	000180070
(22) 出願日	平成22年1月20日 (2010. 1. 20)		山陽特殊製鋼株式会社
(65) 公開番号	特開2011-149039 (P2011-149039A)		兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字 3 0 0 7
(43) 公開日	平成23年8月4日 (2011. 8. 4)		番地
審査請求日	平成24年12月10日 (2012. 12. 10)	(74) 代理人	100074790
			弁理士 椎名 彊
		(72) 発明者	澤田 俊之
			兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字 3 0 0 7
			番地 山陽特殊製鋼株式会社内
		(72) 発明者	清水 悠子
			兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字 3 0 0 7
			番地 山陽特殊製鋼株式会社内
		(72) 発明者	池田 裕樹
			兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字 3 0 0 7
			番地 山陽特殊製鋼株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高強度を有する Cu-Ga 系スパッタリングターゲット材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Ga を 2 1 % 以下 ( 0 を含む ) 含み、残部 Cu および不可避的不純物からなる粉末と、Ga を 3 0 ~ 4 5 % 含み、残部 Cu および不可避的不純物からなる粉末を混合した粉末を原料とし、この原料粉末を 3 0 0 以上、8 5 0 以下の温間で固化成形することにより、原子%で、Ga を 2 9 ~ 4 0 % 含み、残部 Cu および不可避的不純物からなる Cu - Ga 系スパッタリングターゲット材において、X 線回折による Cu ベースの相のうち f c c 相の ( 1 1 1 ) 面からの回折線のピーク値である Cu [ I ( 1 1 1 ) ] と Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub> 相の ( 3 3 0 ) 面からの回折線のピーク値である Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub> [ I ( 3 3 0 ) ] とのピーク比が、0 . 0 5 Cu [ I ( 1 1 1 ) ] / Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub> [ I ( 3 3 0 ) ] 0 . 8 0、かつ CuGa<sub>2</sub> 相の ( 1 0 2 ) 面からの回折線のピーク値である CuGa<sub>2</sub> [ I ( 1 0 2 ) ] と Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub> 相の ( 3 3 0 ) 面からの回折線のピーク値である Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub> [ I ( 3 3 0 ) ] とのピーク比が、CuGa<sub>2</sub> [ I ( 1 0 2 ) ] / Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub> [ I ( 3 3 0 ) ] 0 . 1 0 であり、さらに相対密度が 9 5 % 以上であることを特徴とした高強度 Cu - Ga 系スパッタリングターゲット材。

【請求項 2】

Ga を 2 1 % 以下 ( 0 を含む ) 含み、残部 Cu および不可避的不純物からなる粉末と、Ga を 3 0 ~ 4 5 % 含み、残部 Cu および不可避的不純物からなる粉末を混合した粉末を原料とし、この原料粉末を 3 0 0 以上、8 5 0 以下の温間で固化成形することにより、原子%で、Ga を 2 9 ~ 4 0 % 含み、残部 Cu および不可避的不純物からなる Cu - Ga

10

20

系スパッタリングターゲット材において、Cuベースfcc固溶体相と、Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>金属間化合物相からなる二相もしくは、さらに前記二相に加えCuGa<sub>2</sub>金属間化合物相の三相からなり、X線回折によるCuベースの相のうちfcc相の(111)面からの回折線のピーク値であるCu[I(111)]とCu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>相の(330)面からの回折線のピーク値であるCu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>[I(330)]とのピーク比が、 $0.05 \times \text{Cu}[I(111)] / \text{Cu}_9\text{Ga}_4[I(330)] = 0.80$ 、かつCuGa<sub>2</sub>相の(102)面からの回折線のピーク値であるCuGa<sub>2</sub>[I(102)]とCu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>相の(330)面からの回折線のピーク値であるCu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>[I(330)]とのピーク比が、 $\text{CuGa}_2[I(102)] / \text{Cu}_9\text{Ga}_4[I(330)] = 0.10$ であり、さらに相対密度が95%以上であることを特徴とした高強度Cu-Ga系スパッタリングターゲット材。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、太陽電池の光吸収薄膜層を製造するための高強度Cu-Ga系スパッタリングターゲット材に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、太陽電池の光吸収層を製造するためのスパッタリングターゲット材として、Cu-Ga系ターゲット材が用いられている。このCu-Ga系ターゲット材は、例えば特開2000-73163号公報(特許文献1)に開示されているように、鑄造法により製造されることが多いが、一方で、特開2008-138232号公報(特許文献2)に開示されているように、粉末冶金法によっても製造されている。

20

【0003】

Cu-Ga系合金は、例えば、特許文献2の段落[0003]に記載されている通り、Ga濃度が高くなるに伴い、硬くかつ脆くなるため、ターゲット材への機械加工時に欠けや割れが発生しやすくなる問題がある。この問題に対し特許文献2では粉末工法によりターゲット材を作製すると共に、原料粉末を低Ga粉末と高Ga粉末の混合粉末とすることによって、脆さを改善している技術である。

【0004】

30

しかしながら、Cu-Ga系合金は2元状態図からわかるとおり、Ga含有量が増加するに伴い、固相線(熔融開始温度)が急激に低下するため、固化成形時の熔融を避けるために、固化成形温度を極端に低く設定せざるを得なくなる。例えば、特許文献2における実施例は全て200℃で固化成形されている。特許文献2では実施例により作製されたターゲット材の密度についての記載はないが、200℃程度の低温でCu系合金粉末を真密度近くまで上げることは極めて困難である。

【0005】

また、特許文献2の実施例では600MPaという大きな圧力でホットプレス成形しているが、近年の太陽電池パネルの大型化に伴い、Cu-Ga系ターゲット材も大型化する傾向にあり、例えば400mm四方のターゲット材を600MPaで成形するためには、総圧10000kN近い圧力が必要となるため、工業的に困難であり、成形圧力の観点からも相対密度95%以上の高密度化は不可能となってくる。

40

【特許文献1】特開2000-73163号公報

【特許文献2】特開2008-138232号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上述のような問題に加えて、一般に、ターゲット材を用いてスパッタ工法により薄膜を作製する場合、ターゲット材の相対密度が低いと異常放電やスプラッツが多く発生し、薄膜の不良率が増えることが知られており、95%以上のターゲット材を用いることはスパ

50

ッタ工法により作製される薄膜の不良率を減らすため極めて工業的に価値が高い。このように、ターゲット材としての形状への機械加工の時に、欠けや割れの発生を抑制できるように脆さを改善され、かつ、95%以上の相対密度を有するCu-Ga系ターゲット材の製造は極めて困難であった。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上述のような問題を解消するために発明者らは鋭意開進めた結果、低Ga粉末が延性の高いCuベースfcc相を生成し、かつ高Ga粉末のGa上限を設定することで、高温成形時の溶融を抑制することで高密度化を達成できる、太陽電池の光吸収薄膜層を製造するための高強度Cu-Ga系スパッタリングターゲット材を提供するものである。

10

【0009】

その発明の要旨とするところは、

(1) Gaを21%以下(0を含む)含み、残部Cuおよび不可避的不純物からなる粉末と、Gaを30~45%含み、残部Cuおよび不可避的不純物からなる粉末を混合した粉末を原料とし、この原料粉末を300 以上、850 以下の温間で固化成形することにより、原子%で、Gaを29~40%含み、残部Cuおよび不可避的不純物からなるCu-Ga系スパッタリングターゲット材において、X線回折によるCuベースの相のうちfcc相の(111)面からの回折線のピーク値であるCu[I(111)]とCu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>相の(330)面からの回折線のピーク値であるCu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>[I(330)]とのピーク比が、 $0.05 \leq \text{Cu[I(111)]} / \text{Cu}_9\text{Ga}_4[\text{I(330)}] \leq 0.80$ 、かつCuGa<sub>2</sub>相の(102)面からの回折線のピーク値であるCuGa<sub>2</sub>[I(102)]とCu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>相の(330)面からの回折線のピーク値であるCu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>[I(330)]とのピーク比が、 $0.10 \leq \text{CuGa}_2[\text{I(102)}] / \text{Cu}_9\text{Ga}_4[\text{I(330)}] \leq 0.10$ であり、さらに相対密度が95%以上であることを特徴とした高強度Cu-Ga系スパッタリングターゲット材。

20

【0010】

(2) Gaを21%以下(0を含む)含み、残部Cuおよび不可避的不純物からなる粉末と、Gaを30~45%含み、残部Cuおよび不可避的不純物からなる粉末を混合した粉末を原料とし、この原料粉末を300 以上、850 以下の温間で固化成形することにより、原子%で、Gaを29~40%含み、残部Cuおよび不可避的不純物からなるCu-Ga系スパッタリングターゲット材において、Cuベースfcc固溶体相と、Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>金属間化合物相からなる二相もしくは、さらに前記二相に加えCuGa<sub>2</sub>金属間化合物相の三相からなり、X線回折によるCuベースの相のうちfcc相の(111)面からの回折線のピーク値であるCu[I(111)]とCu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>相の(330)面からの回折線のピーク値であるCu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>[I(330)]とのピーク比が、 $0.05 \leq \text{Cu[I(111)]} / \text{Cu}_9\text{Ga}_4[\text{I(330)}] \leq 0.80$ 、かつCuGa<sub>2</sub>相の(102)面からの回折線のピーク値であるCuGa<sub>2</sub>[I(102)]とCu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>相の(330)面からの回折線のピーク値であるCu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>[I(330)]とのピーク比が、 $0.10 \leq \text{CuGa}_2[\text{I(102)}] / \text{Cu}_9\text{Ga}_4[\text{I(330)}] \leq 0.10$ であり、さらに相対密度が95%以上であることを特徴とした高強度Cu-Ga系スパッタリングターゲット材にある。

30

40

【発明の効果】

【0012】

以上述べたように、合金の構成相を所定の条件に制御することにより脆さを改善し、かつ原料粉末とするCu-Ga系粉末の組成を所定の条件にすることで高温で固化成形でき、95%以上の高密度ターゲット材の製造を可能とした、太陽電池の光吸収薄膜層を製造するための高強度Cu-Ga系スパッタリングターゲット材を提供するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明について詳細に説明する。

50

Cu - Ga系2元状態図から、CuにGaを添加していくと、少量添加であればf.c.c.構造のCu固溶体となるが、更に添加量を増やしていくと、様々な金属間化合物を生成することがわかる。そこで発明者らはCu - Ga系合金の脆さに関して詳細に研究した結果、合金の構成相を所定の条件に制御することにより脆さを改善できることを見出した。更に、原料粉末とするCu - Ga系粉末の組成を所定の条件にすることにより、比較的高温で固化成形でき、95%以上の高密度ターゲット材が作製できることを見出したものである。

#### 【0014】

本発明において、Cuベースのf.c.c相の(111)とCu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>相の(330)面からのX線回折ピーク強度比が、 $0.05 \leq \text{Cu}[\text{I}(111)] / \text{Cu}_9\text{Ga}_4[\text{I}(330)] \leq 0.80$ とした理由は、Gaを29~40%含むCu - Ga系2元合金は、平衡状態においてCu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>相が主相になり、Cuベースf.c.c相はほぼ生成しない。しかしながら、このCu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>相は極めて脆いことがわかった。ここで、Cuベースのf.c.c相の(111)面からのX線回折ピークをCu[ I ( 1 1 1 ) ]と示し、Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>相の(330)面からのX線回折ピークをCu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>[ I ( 3 3 0 ) ]と示している。

10

#### 【0015】

一方、Gaが29%より少ない組成においてはCuベースのf.c.c相も存在し、このf.c.c相は比較的延性があることがわかった。そこで、それぞれのメインピーク比を $0.05 \leq \text{Cu}[\text{I}(111)] / \text{Cu}_9\text{Ga}_4[\text{I}(330)] \leq 0.80$ の範囲にすることにより、欠けなどが発生しにくく取り扱いの容易なターゲット材となることを見出した。このピーク比が0.05未満では十分な延性が得られず、0.80を超えるとターゲットトータルのGa量を多くすることができない。なお、Cuベースf.c.c相のメインピークは(111)面から、Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>相のメインピークは(330)面からのX線回折ピークである。

20

#### 【0016】

また、CuGa<sub>2</sub>相の(102)とCu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>相の(330)面からのX線回折ピーク強度比が、 $\text{CuGa}_2[\text{I}(102)] / \text{Cu}_9\text{Ga}_4[\text{I}(330)] \leq 0.10$ とした理由は、CuGa<sub>2</sub>は比較的Ga量の多い合金において生成するが、この相が多く生成すると溶融温度が低いため、固化成形後に凝固巣ができるなど、高密度化が困難となる。すなわち、メインピーク比 $\text{CuGa}_2[\text{I}(102)] / \text{Cu}_9\text{Ga}_4[\text{I}(330)]$ が0.10を超えると高密度化が困難となる。なお、CuGa<sub>2</sub>相のメインピークは(102)面からのX線回折ピークである。ここで、CuGa<sub>2</sub>相の(102)面からのX線回折ピークをCuGa<sub>2</sub>[ I ( 1 0 2 ) ]と示す。

30

#### 【0017】

また、Gaを21%以下(0を含む)含み、残部Cuおよび不可避的不純物からなる粉末Aと、Gaを30~45%含み、残部Cuおよび不可避的不純物からなる粉末Bを混合した粉末とした理由は、原料粉末として単一組成の粉末ではなく、2種類の組成の粉末による混合粉末を用い、かつGaを21%以下含む粉末を用いると、固化成形後に比較的延性の高いCuベースf.c.c相を多く存在させることができるため好ましい。Gaが15%を超える場合、ターゲットトータルのGa量を多く設定できるためより好ましい。また、もう一方の粉末として、Gaが30~45%を含む粉末を用いることが好ましい。これは、Gaが30%未満では、ターゲットトータルのGa量を多くすることができない。45%を超えると低融点のCuGa<sub>2</sub>相が多くなり、高密度ターゲット材が得られない。

40

#### 【0018】

さらに、300℃以上、850℃以下の温間で固化成形した理由は、300℃未満での固化成形では95%以上の高密度が得られず、850℃を超える高温では溶融による凝固巣の発生で低密度となる。

#### 【実施例】

#### 【0019】

50

以下、本発明について実施例によって具体的に説明する。

粉末Aとして表1に示すNo. a ~ No. gの組成の各粉末を、粉末BとしてNo. h ~ No. lの組成の各粉末を作製した。粉末の作製方法はガスアトマイズ法で、まず各組成となるように原料を合計で20kg計量し、これをアルミナ坩堝にて溶解し、径8mmのノズルからこの溶湯を出湯し、アルゴンガスにて噴霧した。得られた粉末Aおよび粉末Bを表2に示すターゲットトータル組成となるよう計量し、これをV型混合機にて1時間混合した。この粉末を表2に示す温度でホットプレスもしくはHIP法にて固化成形した。ホットプレスは径150mmのカーボン型で20MPaの圧力で2時間成形した。HIPについては径200mmの炭素鋼外筒管に粉末を充填し、脱気封入後、118MPaで2時間成形した。

10

#### 【0020】

それぞれの成形体から、2mm角で長さ20mmの試験片を採取し、3点曲げ試験により抗折強度を測定し、200MPa以上を、200MPa未満をxとした。また、成形体から切り出した小片を鏡面研磨し、光学顕微鏡像で観察することによりポアの面積を算出してポアの面積率を求め、この面積率を100%から差し引いて成形体の相対密度とした。相対密度が95%以上の成形体を、95%未満の成形体をxとした。また、同様の鏡面に研磨した試験片をX線回折し、Cu[I(111)]/Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>[I(330)]のピーク比A、CuGa<sub>2</sub>[I(102)]/Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>[I(330)]のピーク比Bを算出した。その粉末Aに用いる各粉末および粉末Bに用いる各粉末の組成を表1に示す。そしてこれら粉末の混合し成形した結果およびこの成形体の試験結果を表2に示す。

20

#### 【0021】

#### 【表1】

表 1

No	粉 末	成分組成 (at.%)		備 考
		G a	C u	
a	A	0	残部	本発明例
b		5	残部	本発明例
c		10	残部	本発明例
d		15	残部	本発明例
e		18	残部	本発明例
f		21	残部	本発明例
g		23	残部	比較例
h	B	30	残部	本発明例
i		35	残部	本発明例
j		40	残部	本発明例
k		45	残部	本発明例
l		50	残部	比較例

30

40

#### 【0022】

50

【表 2】

表 2

No	ターゲットトータル組成 (a t. %)	粉末A	粉末A	成形方法	成形温度 (℃)	ピーク 比 A	ピーク 比 B	抗折 強度	相対 密度	備 考
1	Cu-35Ga	a	k	ホットプレス	400	0.10	0.10	○	○	本 発 明 例
2	Cu-35Ga	b	k	ホットプレス	400	0.09	0.08	○	○	
3	Cu-35Ga	c	k	ホットプレス	500	0.15	0.07	○	○	
4	Cu-35Ga	d	j	ホットプレス	500	0.11	0.00	○	○	
5	Cu-35Ga	e	j	ホットプレス	500	0.10	0.00	○	○	
6	Cu-35Ga	f	j	ホットプレス	500	0.13	0.00	○	○	
7	Cu-29Ga	e	j	HIP	700	0.17	0.00	○	○	
8	Cu-40Ga	e	k	HIP	300	0.08	0.10	○	○	
9	Cu-29Ga	f	h	HIP	800	0.05	0.00	○	○	
10	Cu-30Ga	e	i	HIP	600	0.15	0.00	○	○	
11	Cu-30Ga	e	k	HIP	500	0.20	0.02	○	○	
12	Cu-30Ga	f	k	HIP	500	0.71	0.00	○	○	
13	Cu-35Ga	<u>g</u>	j	ホットプレス	500	<u>0.02</u>	0.00	×	○	比 較 例
14	Cu-30Ga	<u>—</u>	h	ホットプレス	700	<u>0.00</u>	0.00	×	○	
15	Cu-35Ga	<u>—</u>	i	ホットプレス	500	<u>0.00</u>	0.00	×	○	
16	Cu-40Ga	e	<u>l</u>	HIP	400	0.18	<u>0.23</u>	○	×	
17	<u>Cu-25Ga</u>	f	k	HIP	<u>200</u>	<u>0.85</u>	0.05	○	×	
18	<u>Cu-29Ga</u>	f	h	HIP	<u>900</u>	<u>0.01</u>	0.00	×	×	

注) アンダーラインは本発明条件外

表 2 に示すように、No. 1 ~ 12 は本発明例であり、No. 13 ~ 18 は比較例である。

#### 【0023】

表 2 に示すように、比較例 No. 13 は粉末 A が比較例である g であり、また、ピーク比 A が 0.02 と小さいために、抗折強度が低い。比較例 No. 14、15 は単一組成粉末のみで製造したもので、ピーク比 A が 0.05 未満であり脆く、抗折強度が低い。比較例 No. 16 は粉末 B が比較例である l であり、また、ピーク比 B が大きいために、相対密度が低い。

#### 【0024】

比較例 No. 17 はターゲットトータルの Ga が 29% 未満であり、ピーク比 A が 0.85 と大きく、成形温度が低いため、相対密度が低い。比較例 No. 18 は成形温度が高く、かつピーク比 A が 0.01 と小さいために、抗折強度、相対密度が低い。これに対し、本発明例である No. 1 ~ 12 はいずれも本発明の条件を満たしていることから、抗折強度および相対密度の優れていることが分かる。

#### 【0025】

以上のように、本発明による、低 Ga 粉末が延性の高い Cu ベース fcc 相を生成し、かつ高 Ga 粉末の Ga 上限を設定することで、温間成形時の溶融を抑制することで高密度化を達成できる、太陽電池の光吸収薄膜層を製造するための高強度 Cu-Ga 系スパッタ

10

20

30

40

50

リングターゲット材を可能とした極めて優れた効果を奏するものである。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 2 2 F 9/08 (2006.01) B 2 2 F 9/08 A

審査官 村岡 一磨

(56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 1 3 8 2 3 2 ( J P , A )  
特開 2 0 0 6 - 2 2 5 6 9 6 ( J P , A )  
特開平 0 1 - 2 4 7 5 7 1 ( J P , A )

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