



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I627292 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：102146309

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 16 日

(51)Int. Cl. : C22C9/00 (2006.01)

C23C14/34 (2006.01)

C22C1/00 (2006.01)

C22C1/04 (2006.01)

H01L31/0264(2006.01)

(30)優先權：2013/01/31 奧地利

AT GM 26/2013

(71)申請人：攀時歐洲公司 (奧地利) PLANSEE SE (AT)

奧地利

(72)發明人：林克 克里斯汀 LINKE, CHRISTIAN (DE)；李杰華 LI, JIEHUA (CN)；舒馬赫
彼德 SCHUMACHER, PETER (DE)；克娜伯爾 沃爾夫藍 KNABL, WOLFRAM
(AT)；雷曲佛瑞德 吉哈德 LEICHTFRIED, GERHARD (AT)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 201114933A1

CN 101195904B

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：3 共 21 頁

(54)名稱

Cu-Ga-In-Na 靶

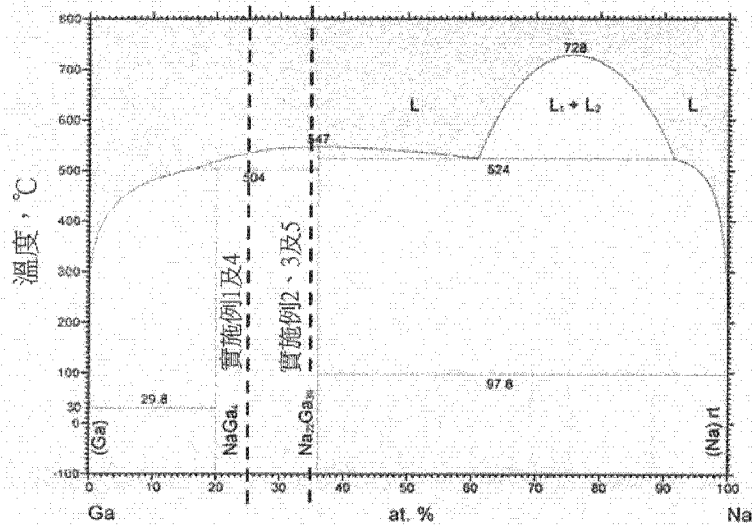
CU-GA-IN-NA TARGET

(57)摘要

本發明描述一種由合金構成之濺鍍靶，該合金由 5at%至 70at%之至少一種來自(Ga, In)群組之元素及 0.1at%至 15at%之 Na 組成，剩餘部分為 Cu 及典型雜質，其特徵在於該濺鍍靶包含至少一個金屬間含 Na 相。

The invention describes a sputtering target composed of an alloy consisting of 5 to 70at% of at least one element from the group of (Ga, In) and 0.1 to 15at% of Na, the remainder being Cu and typical impurities, characterized in that the sputtering target comprises at least one intermetallic Na-containing phase.

指定代表圖：



美國金屬學會2011，圖式編號103346

圖 1

水及其他雜質之趨勢，其結果可能為方法參數之不良可控制性。

【0020】 眾所周知，可經由阿基米德原理（archimedean principle），藉助於浮力法，以簡單的方式測定相對密度。

【0021】 本發明濺鍍靶較佳具有大於 30 at%之 Cu 含量。在本發明之具體實例中，高達 94.5 at%之 Cu 含量為可能的。小於 30 at%之 Cu 含量導致濺鍍靶之韌性大大降低，其使得在製造加工中及在客戶方面難以處理。

【0022】 在包含 Ga 與 In 兩者之本發明具體實例中，較佳 Cu 含量介於 30 at%與 50 at%之間。經由濺鍍具有此範圍內之 Cu 含量之本發明濺鍍靶，有可能獲得具有特別有利性質之 CIGS 層。

【0023】 在本發明濺鍍靶中至少一種來自（Ga，In）群組之元素之含量介於 5 at%與 70 at%之間，在較佳具體實例中介於 20 at%與 65 at%之間。在含量高於 70 at%時，不再確保無問題處理，因為韌性過低且另外所出現之 Cu-Ga 相之熔點較低；低於 5 at%時，不再可能經由濺鍍該濺鍍靶來製備具有有利光作用性質之層。低於 65 at%之限制可改良進一步處理。對至少一種來自（Ga，In）群組之元素的含量之另外有利限制為至少 20 at%的原因為能夠由此使藉助於濺鍍本發明濺鍍靶所製備之光作用層的技術功能最佳化。

【0024】 在含有 Ga 與 In 兩者之本發明具體實例中，發現以 at%計之成分 Ga/（Ga+In）之比率介於 0.15 與 0.35 之間為特別有利的。在成分 Ga/（Ga+In）之比率小於 0.15 之情況下，會存在對化學計算之不利影響，化學計算為藉助於濺鍍該濺鍍靶所製備之光作用層中之最佳功能所必需的。大於 0.35 之 Ga/（Ga+In）比率導致濺鍍靶之韌性降低。

【0025】 本發明濺鍍靶之較佳 Na 含量介於 0.1 at%與 15 at%之間。因此較佳有可能向藉助於濺鍍所沈積之光作用層中引入介於 0.1 at%與 3 at%之間的 Na，且從而顯著提高由此產生之薄膜太陽電池之效率。此作用藉由本

發明濺鍍靶之較佳 Na 含量介於 1 at%與 5 at%之間而最佳化。

【0026】 針對不同製造廠中之薄膜太陽電池及針對待塗佈基板之不同幾何形狀沈積光作用層之設想用途對本發明濺鍍靶提出各種幾何需求。因此，此類靶可呈板狀、盤狀、棒狀、管狀或具有複雜形狀之另一主體形式。具有複雜形狀之此類主體可具有例如杯或空心陰極形狀。

【0027】 本發明濺鍍靶可經由粉末冶金途徑來製備，其經歷提供粉末混合物及後續壓實。

【0028】 發現當用於製備本發明濺鍍靶之方法包含以下步驟時在本文中特別有利：

- 製備包含至少一個含 Na 金屬間相之初步合金粉末。

【0029】 製備包含至少一個含 Na 金屬間相之初步合金粉末確保可精確地設定濺鍍靶之 Na 含量。此首先歸因於所用金屬間相之狹窄的化學計算組成，以及歸因於金屬間相之高鍵強度，其防止在製備過程中與在使用濺鍍靶過程中之 Na 損失。

【0030】 可藉由使 Ga-Na、In-Na 或 Ga-In-Na 熔體霧化來製備包含至少一個含 Na 金屬間相之初步合金粉末。藉由熔融冶金製備之合金較佳具有 $< 550^{\circ}\text{C}$ 之熔點且因此可藉由習知氣體霧化方法來製備。在霧化之後，初步合金粉末較佳以介於 $1\ \mu\text{m}$ 與 $100\ \mu\text{m}$ 之間的粉末粒度及以近似球形的形式存在。初步合金粉末可在霧化之後接著進行篩分、篩選、分類及/或進一步粉碎。包含至少一個含 Na 金屬間相之初步合金粉末亦可替代性地藉由由 Ga-Na、In-Na 或 Ga-In-Na 熔體製備鑄錠及隨後粉碎及/或研磨來製備。金屬間相之低韌性確保初步合金粉末之良好研磨結果與所得粉末粒度之狹窄分佈。

【0031】 本發明初步合金粉末之特徵在於其包含至少一個含 Na 金屬間相。此金屬間相較佳來自金屬間 Ga-Na 相、金屬間 In-Na 相或金屬間

Ga-In-Na 相之群組。較佳應使用此等相，因為其熔點低於約 550°C，能夠經由熔融冶金途徑實現初步合金粉末之有利製備條件。

【0032】 進一步較佳地，本發明初步合金粉末中之金屬間相來自 NaGa_4 、 Na_5Ga_8 、 $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$ 、 $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$ 、 NaIn 、 Na_2In 、 $\text{Na}_7\text{In}_{12}$ 、 $\text{Na}_{15}\text{In}_{27}$ 及 $\text{Na}_{17}\text{Ga}_{29}\text{In}_{12}$ 之群組，且亦有可能使用其他二元金屬間 Ga-Na 相、In-Na 相、三元金屬間 Ga-In-Na 相及由系統 Ga-Na、In-Na 及 Ga-In-Na 構成之金屬間不平衡相，其化學組成可經歷較小的自然變化。所有此等金屬間相之特徵在於其具有狹窄的化學計算組成。另外，金屬間相中之天然強鍵確保在製備過程期間僅發生少量 Na 損失。因此，可精確地設定初步合金粉末中所需之 Na 含量。

【0033】 可藉助於 X 射線繞射測定法，針對相應的金屬間相使用 JCPDS 卡，極容易地偵測此等金屬間相在本發明初步合金粉末中之存在。

【0034】 在本發明之具體實例中，包含至少一個含 Na 金屬間相之初步合金粉末可較佳地完全由含 Na 金屬間相組成。

【0035】 較佳使用本發明初步合金粉末來製備濺鍍靶。

【0036】 用於製備本發明濺鍍靶之方法較佳包含以下其他步驟：

- 製備包含初步合金粉末之粉末混合物
- 向模具中引入該粉末混合物。

【0037】 藉由將初步合金粉末與適當量之含 Ga、In 及 Cu 粉末混合來達成包含初步合金粉末之粉末混合物。因此，可以準確且不複雜的方式設定本發明濺鍍靶之化學組成。憑藉免除有機化合物及鹽，實質上極大地避免了在製備過程期間經由此等化合物之分解而出現之損失。因此有可能以更有效之方式向所製備之濺鍍靶中引入相對高之 Na 含量。隨後，金屬間含 Na 相之較高穩定性亦實質上避免在濺鍍中使用濺鍍靶期間之損失，且減少藉由濺鍍用根據本發明製備之濺鍍靶製備之層中之不均勻性及雜質。本發明濺鍍靶之處理、加工及儲存亦藉由降低腐蝕趨勢而得到明顯改良。

【0038】 向模具中填充以此類方式製備之粉末混合物。本文中之模具指冷均壓機、熱壓機或火花電漿燒結系統之模或軟管，或熱均壓機之罐。

【0039】 用於製備本發明濺鍍靶之方法較佳包含以下其他步驟：

- 藉由施加壓力、溫度或壓力及溫度來壓實粉末混合物，從而得到坯料。

【0040】 填充至模具中之粉末混合物藉由施加壓力、溫度或壓力及溫度而壓實為坯料。此可藉由不同組態之方法步驟來完成，例如藉由壓製及燒結、熱壓、冷均壓、熱均壓或火花電漿燒結（spark plasma sintering，SPS）或其組合。

【0041】 用於製備本發明濺鍍靶之方法較佳包含以下其他步驟：

- 例如藉由擠壓、鍛造或軋製使坯料成型。

【0042】 隨後可使所得坯料成型以便有可能產生有利性質，例如提高微結構之密度及/或進一步均質化。適合之成型方法包括例如軋製、鍛造或擠壓。

【0043】 用於製備本發明濺鍍靶之方法較佳進一步包含以下步驟：

- 熱處理。

【0044】 在藉由壓力、溫度或壓力及溫度壓實之後與在所進行之任何成型步驟之後，坯料之熱處理可為有利的。根據濺鍍靶之化學組成，所用溫度可在 50°C 至 500°C 之較佳範圍內；同樣地，此類熱處理之作用可自應力全部耗散直至經由小角度及/或大角度晶界移動而發生微結構變化。亦可經由此類熱處理達成相轉變之發生。

【0045】 用於製備本發明濺鍍靶之方法較佳進一步包含以下步驟：

- 機械加工。

【0046】 為獲得本發明濺鍍靶之所需最終幾何形狀及表面品質，可另外進行機械加工步驟，例如切削、研磨、拋光。此等加工步驟可經由避免

製備過程中之鹽及有機化合物而組態成乾式或濕式加工步驟。

【0047】 可藉助於黏結方法，尤其是焊接、黏著劑黏結或其他黏結，將本發明靶另外施加於至少一個支撐元件，尤其呈薄片或管狀形式之支撐元件。

【0048】 下文參考製備實施例及圖詳細說明本發明。

實施例

【0049】 實施例概述於表 1 中。

表 1：

實施例	Cu	Ga	In[at%]	Na	粉末途徑	壓實	形式/靶
1	72	27	0	1	Ga/Na 75/25，在 200℃ 下熔融，在 600℃ 下澆鑄，鑄錠；Cu/Ga 粉末 75/25	單軸熱壓機，400℃	盤狀，5 mm，100 mm
2	64	31	0	5	Ga/Na 65/35，在 200℃ 下熔融，在 600℃ 下澆鑄，鑄錠；Cu/Ga 粉末 75/25	在 300℃ 下使罐脫氣，在 450℃ 及 100 MPa 下 HIP	管狀，155/135×250 mm
3	68	31	0	1	Ga/Na 65/35，在 200℃ 下熔融，在 600℃ 下霧化，Cu/Ga 粉末 70/30	SPS 熱壓機 400℃	盤狀，5 mm，100 mm
4	40	15	40	5	Ga/Na 75/25，在 200℃ 下熔融，在 600℃ 下澆鑄，鑄錠；Cu/In 粉末 50/50	CIP	盤狀，5 mm，100 mm
5	73	26	0	1	Ga/Na 65/35，在 200℃ 下熔融，在 600℃ 下澆鑄，鑄錠；Cu/Ga 粉末 75/25	在 300℃ 下使罐脫氣，在 450℃ 及 100 MPa 下 HIP	圓柱形，10×50 mm 擠壓機，100 mm 兩部分盤狀
6	78	0	21	1	In/Na 55/45，在 300℃ 下熔融，在 500℃ 下澆鑄，鑄錠；Cu/In 粉末 80/20	單軸熱壓機，400℃	盤狀，5 mm，100 mm
7	64	0	31	5	In/Na 40/60，在 300℃ 下熔融，在 500℃ 下霧化；Cu/In 粉末 70/30	抽空，在 400℃ 及 100 MPa 下 HIP	管狀，155/135 × 250 mm
8	41	17	37	5	Ga/In/Na 50/20/30，在 250℃ 下熔融，在 550℃ 下澆鑄；鑄錠；Cu/In/Ga 粉末	SPS 熱壓機 400℃	盤狀，5 mm，100 mm
9	42	8	45	5	Ga/In/Na 50/20/30，在 250℃ 下熔融，在 550℃ 下澆鑄；鑄錠；Cu/In 粉末 50/50	抽空，在 450℃ 及 100 MPa 下 HIP	管狀，155/135 × 250 mm

實施例 1：

【0050】 將 1 kg Ga 加熱至 200°C 且藉助於感應加熱在石墨坩堝中熔融。隨後，添加 0.1 kg Na(以 at% 計之 Ga/Na 比率= 75/25)。隨後升溫至 600°C。在完全熔融之後，在由熱作鋼 (hot-work steel) 製得之模中澆鑄合金。

【0051】 凝固之後，移出由此製備之鑄錠，且在完全冷卻之後，藉助於顎式壓碎機 (jaw crusher) 及交叉攪拌研磨機 (cross-beater mill) 粉碎。

【0052】 此後，篩檢出尺寸 < 500 μm 之由此獲得之 Ga-Na 初步合金粉末且將其與氣霧化之 Cu-Ga 合金粉末 (Ga 含量 25 at%) 混合，從而形成 1 at% 之 Na 含量。

【0053】 在單軸熱壓機中在 400°C 之溫度下，將由此獲得之 Cu-Ga-Na 粉末混合物壓成盤狀物，且隨後加工至完成，得到具有 5 mm 厚度及 100 mm 直徑之濺鍍靶。

實施例 2：

【0054】 將 5 kg Ga 加熱至 200°C 且藉助於感應加熱在石墨坩堝中熔融。隨後，添加 0.9 kg Na(以 at% 計之 Ga/Na 比率= 65/35)。隨後升溫至 600°C。在完全熔融之後，在由熱作鋼製得之模中澆鑄合金。

【0055】 凝固之後，移出由此製備之鑄錠，且在完全冷卻之後，藉助於顎式壓碎機及交叉攪拌研磨機粉碎。

【0056】 此後，篩檢出尺寸 < 500 μm 之由此獲得之 Ga-Na 初步合金粉末且將其與氣霧化之 Cu-Ga 合金粉末 (Ga 含量 25 at%) 混合，從而形成 5 at% 之 Na 含量。

【0057】 向管狀鋼製容器中引入由此獲得之 Cu-Ga-Na 粉末混合物，在 300°C 下熱脫氣且氣密式密封。藉助於在 450°C 之溫度、100 MPa 之壓力下熱均壓來壓實粉末。

【0058】 隨後藉助於機械車削對由此獲得之坯料進行加工，得到

155/135×250 mm 之管狀濺鍍靶。

實施例 3：

【0059】 在保護性 Ar 氣氛中將 5 kg Ga 加熱至 200°C 且藉助於感應加熱在石墨坩堝中熔融。隨後，添加 0.9 kg Na (以 at%計之 Ga/Na 比率= 65/35)。在此過程中，升溫至 600°C。在合金已完全熔融之後，藉助於 Ar 氣而霧化成球形初步合金粉末。

【0060】 隨後，將由此獲得之初步合金粉末與同樣氣霧化之 Cu-Ga 合金粉末 (Ga 含量 30 at%) 混合，得到具有 1 at% Na 含量之 Cu-Ga-Na 粉末混合物。

【0061】 在單軸熱壓機中，藉助於火花電漿燒結 (SPS)，在 400°C 之溫度下壓實由此獲得之 Cu-Ga-Na 粉末混合物，得到盤狀物，且隨後加工至完成，得到具有 5 mm 厚度及 100 mm 直徑之盤狀濺鍍靶。

實施例 4：

【0062】 將 1 kg Ga 加熱至 200°C 且藉助於感應加熱在石墨坩堝中熔融。隨後，添加 0.1 kg Na (以 at%計之 Ga/Na 比率= 75/25)。隨後升溫至 600°C。在完成熔融之後，在由熱作鋼製得之模中澆鑄合金。

【0063】 凝固之後，移出由此製備之鑄錠，且在完全冷卻之後，藉助於顎式壓碎機及交叉攪拌研磨機粉碎。

【0064】 隨後，篩檢出 < 500 μm 之由此獲得之 Ga-Na 初步合金粉末且將其與氣霧化之 Cu-In 合金粉末 (以 at%計之 Cu/In 比率= 50/50) 混合，得到具有 5 at% Na 含量之粉末混合物。

【0065】 隨後在室溫下在 3000 t 壓機上單軸壓實由此獲得之 Cu-Ga-In-Na 粉末混合物，得到盤狀坯料。隨後將由此獲得之坯料加工至完成，得到具有 5 mm 厚度及 100 mm 直徑之濺鍍靶。

實施例 5：

【0066】 將 5 kg Ga 加熱至 200°C 且藉助於感應加熱在石墨坩堝中熔融。隨後，添加 0.9 kg Na（以 at%計之 Ga/Na 比率= 65/35）。在此過程中，升溫至 600°C。在完成熔融之後，在由熱作鋼製得之模中澆鑄合金。

【0067】 凝固之後，移出由此製備之鑄錠，且在完全冷卻之後，藉助於顎式壓碎機及交叉攪拌研磨機粉碎。

【0068】 隨後，篩檢出粒度 < 500 μm 之由此獲得之 Ga-Na 初步合金粉末且將其與氣霧化之 Cu-Ga 合金粉末（Ga 含量 25 at%）混合，得到具有 1 at% Na 含量之粉末混合物。

【0069】 向圓柱形鋼製容器中引入由此獲得之 Cu-Ga-Na 粉末混合物，在 300°C 下熱脫氣且氣密式密封。藉助於熱均壓（hot isostatic pressing，HIP），在 450°C 之溫度及 100 MPa 之壓力下壓實粉末。

【0070】 隨後藉助於機械車削自鋼罐分離由此獲得之圓柱形坯料且將其加工成 60 mm 之直徑及 70 mm 之長度。

【0071】 隨後在直通式加熱爐（push-through furnace）中將圓柱形坯料加熱至 800°C 且用 100 t 擠壓機擠壓，得到 10×50 mm 矩形特徵。使用此來製造具有 100 mm 直徑之兩部分靶。

實施例 6：

【0072】 將 5 kg In 加熱至 300°C 且藉助於感應加熱在石墨坩堝中熔融。隨後，添加 0.8 kg Na（以 at%計之 In/Na 比率= 55/45）。在此過程中，升溫至 500°C。在完成熔融之後，在由熱作鋼製得之模中澆鑄合金。

【0073】 凝固之後，移出由此製備之鑄錠，且在完全冷卻之後，藉助於顎式壓碎機及交叉攪拌研磨機粉碎。

【0074】 隨後，篩檢出粒度 < 500 μm 之由此獲得之 In-Na 初步合金粉末且將其與氣霧化之 Cu-In 合金粉末（In 含量 20 at%）混合，得到具有 1 at% Na 含量之粉末混合物。

【0075】 在單軸熱壓機中，在 400°C 之溫度下，將由此獲得之 Cu-In-Na 粉末混合物壓成盤狀物，且隨後加工至完成，得到具有 5 mm 厚度及 100 mm 直徑之濺鍍靶。

實施例 7

【0076】 將 5 kg In 加熱至 300°C 且藉助於感應加熱在石墨坩堝中在保護性 Ar 氣氛中熔融。隨後，添加 1.15 kg Na (以 at% 計之 In/Na 比率= 40/60)。在此過程中，升溫至 500°C。在完成熔融合金之後，藉助於 Ar 氣實現霧化，得到球形初步合金粉末。

【0077】 隨後，將由此獲得之初步合金粉末與同樣氣霧化之 Cu-In 合金粉末 (In 含量 30 at%) 混合，得到具有 5 at% Na 含量之 Cu-In-Na 粉末混合物。

【0078】 向管狀鋼製容器中引入由此獲得之 Cu-In-Na 粉末混合物，抽空且氣密式密封。藉助於熱均壓，在 400°C 之溫度及 100 MPa 之壓力下壓實粉末。

【0079】 隨後藉助於機械車削對由此獲得之坯料進行加工，得到 155/135×250 mm 之管狀濺鍍靶。

實施例 8：

【0080】 將 5.5 kg Ga 及 3.5 kg In 加熱至 250°C 且藉助於感應加熱在石墨坩堝中熔融。隨後，添加 0.1 kg Na (以 at% 計之 Ga/In/Na 比率= 50/20/30)。在此過程中，升溫至 550°C。在完成熔融之後，在由熱作鋼製得之模中澆鑄合金。

【0081】 凝固之後，移出由此製備之鑄錠，且在完全冷卻之後，藉助於顎式壓碎機及交叉攪拌研磨機粉碎。

【0082】 隨後，篩檢出粒度 < 500 μm 之由此獲得之 Ga-In-Na 初步合金粉末且將其與氣霧化之 Cu-In-Ga 合金粉末 (Ga 含量 10 at%, In 含量 40 at%)

混合，得到具有 5 at% Na 含量之粉末混合物。

【0083】 在單軸熱壓機中，藉助於火花電漿燒結（SPS），在 400°C 之溫度下，將由此獲得之 Cu-Ga-In-Na 粉末混合物壓成盤狀物，且隨後加工至完成，得到具有 5 mm 厚度及 100 mm 直徑之盤狀濺鍍靶。

實施例 9：

【0084】 將 5.5 kg Ga 及 3.5 kg In 加熱至 250°C 且藉助於感應加熱在石墨坩堝中熔融。隨後，添加 0.1 kg Na（以 at% 計之 Ga/In/Na 比率= 50/20/30）。在此過程中，升溫至 550°C。在完成熔融之後，在由熱作鋼製得之模中澆鑄合金。

【0085】 凝固之後，移出由此製備之鑄錠，且在完全冷卻之後，藉助於顎式壓碎機及交叉攪拌研磨機粉碎。

【0086】 隨後，篩檢出粒度 < 500 μm 之由此獲得之 Ga-In-Na 初步合金粉末且將其與氣霧化之 Cu-In 合金粉末（In 含量 50 at%）混合，得到具有 5 at% Na 含量之粉末混合物。

【0087】 向管狀鋼製容器中引入由此獲得之 Cu-Ga-In-Na 粉末混合物，抽空且氣密式密封。藉助於熱均壓，在 450°C 之溫度及 100 MPa 之壓力下壓實粉末。

【0088】 隨後藉助於機械車削對由此獲得之坯料進行加工，得到 155/135×250 mm 之管狀濺鍍靶。

【符號說明】

【0089】

無

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

Cu-Ga-In-Na 靶

Cu-Ga-In-Na TARGET

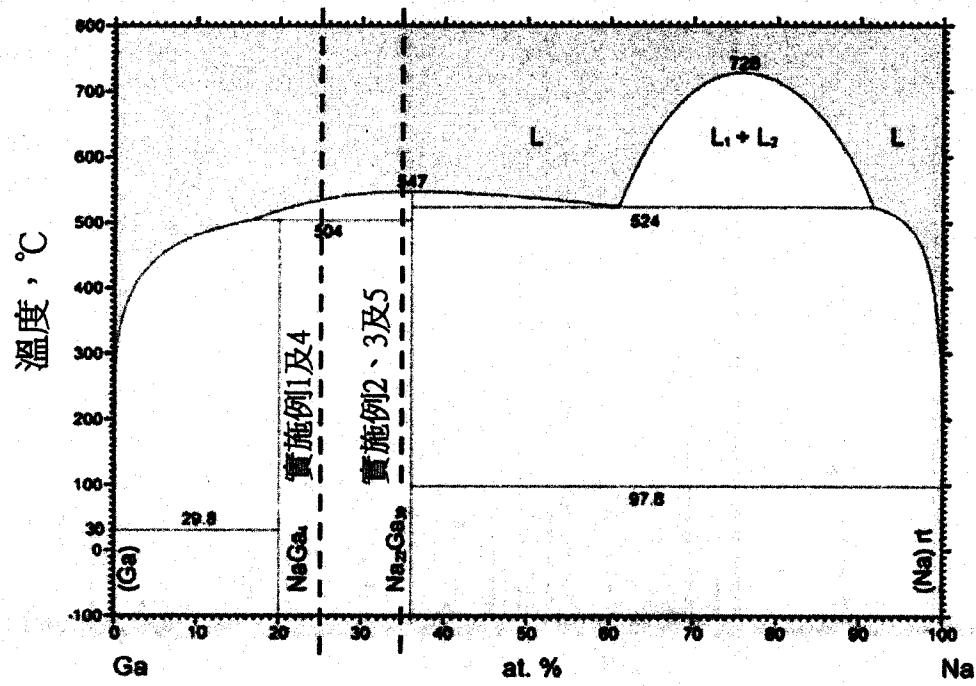
【中文】

本發明描述一種由合金構成之濺鍍靶，該合金由 5 at%至 70 at%之至少一種來自 (Ga, In) 群組之元素及 0.1 at%至 15 at%之 Na 組成，剩餘部分為 Cu 及典型雜質，其特徵在於該濺鍍靶包含至少一個金屬間含 Na 相。

【英文】

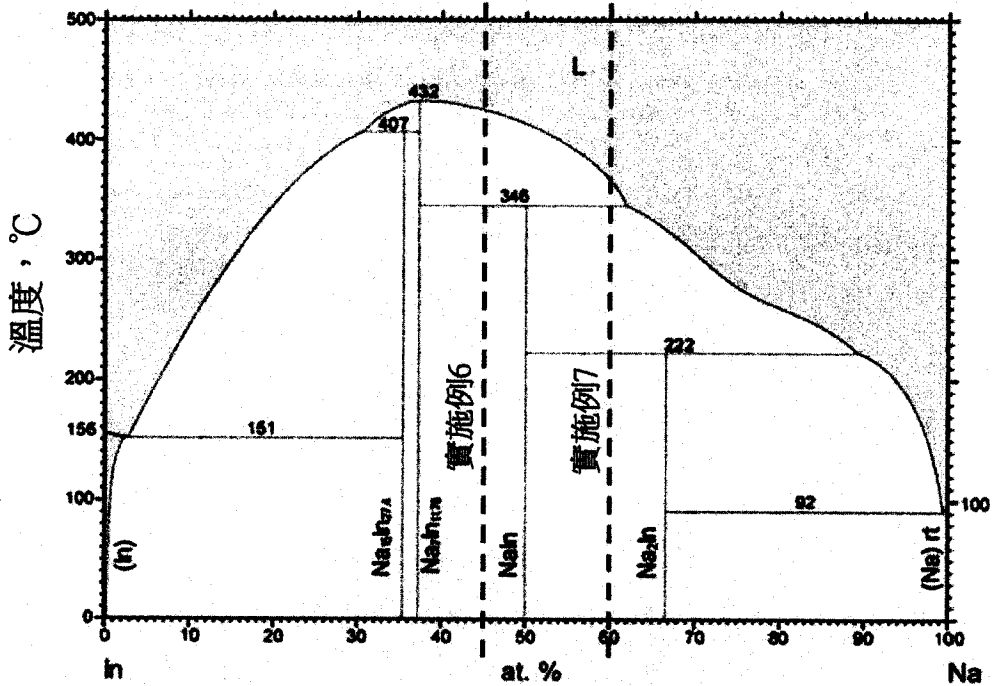
The invention describes a sputtering target composed of an alloy consisting of 5 to 70at% of at least one element from the group of (Ga, In) and 0.1 to 15at% of Na, the remainder being Cu and typical impurities, characterized in that the sputtering target comprises at least one intermetallic Na-containing phase.

圖式



美國金屬學會2011, 圖式編號103346

圖1



美國金屬學會2006, 圖式編號903718

圖2

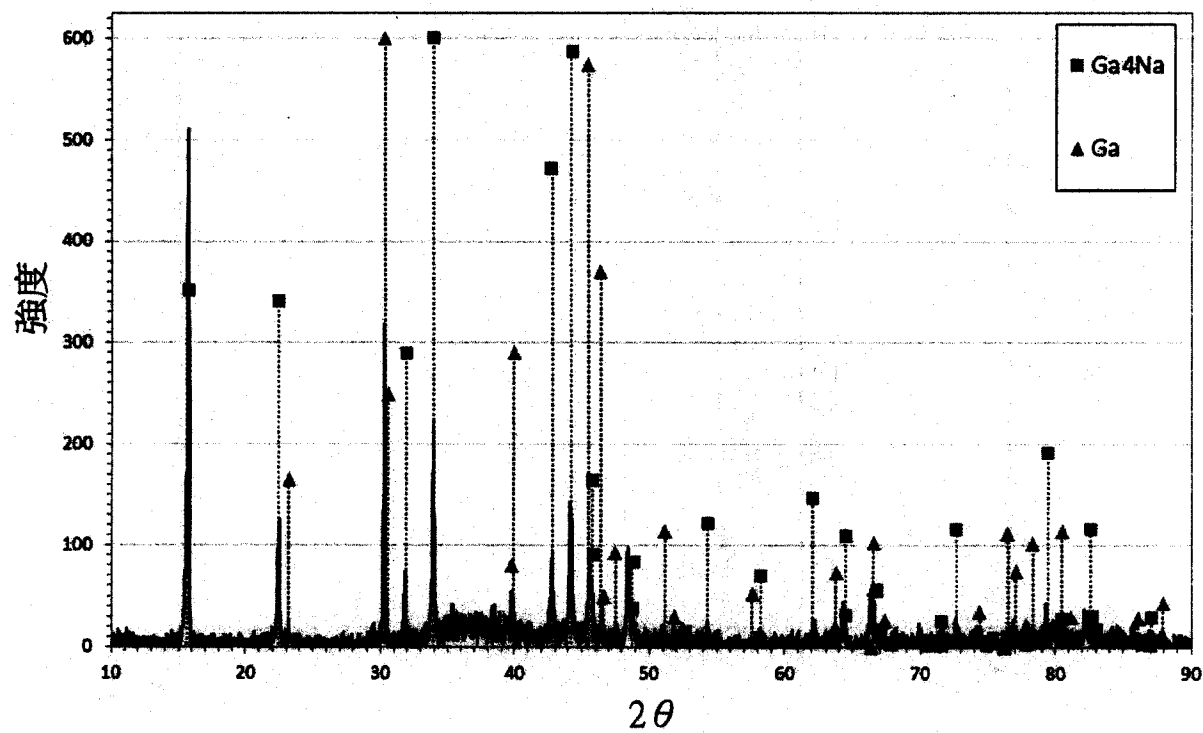


圖3

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

Cu-Ga-In-Na 靶

Cu-Ga-In-Na TARGET

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種由合金構成之濺鍍靶，該合金由 5 at%至 70 at%之至少一種來自 (Ga, In) 群組之元素及 0.1 at%至 15 at% Na 組成，剩餘部分為 Cu 及典型雜質。本發明進一步關於用於製造濺鍍靶之方法及其用途。

【先前技術】

【0002】 用於薄膜太陽電池之光作用層經由物理氣相沈積 (physical vapour deposition, PVD) 方法來產生。此等方法為塗佈方法，其中經由使形成層之粒子自靶汽化且此蒸氣冷凝於待塗佈之基板上而進行層形成。該方法之目的為沈積具有均一層厚度之均勻層。

【0003】 對於以此方式產生之光作用層，就基於 CIGS 之太陽電池而言，使用由 Cu-Ga、Cu-In 及 Cu-In-Ga 構成之濺鍍靶。該等濺鍍靶可藉由熔融冶金途徑或經由粉末冶金製造途徑來製造。

【0004】 藉由熔融冶金製備之濺鍍靶顯示粗微結構之缺點，其導致在濺鍍過程中經由不均勻腐蝕形成凸紋。此問題可藉由粉末冶金製備途徑來抵消。藉由粉末冶金製備之濺鍍靶顯示極均勻之細粒微結構，其隨後確保在濺鍍過程中之均勻腐蝕及最佳化薄層。藉由熔融冶金製備 Cu-In-Ga 濺鍍靶描述於例如 EP 1 932 939 中；藉由粉末冶金製備 Cu-Ga 濺鍍靶例如由 WO 2011 126092 揭示。

【0005】 如例如自 Contreras 等人, 第 26 屆 IEEE PVSC, Anaheim,

California, 9月30日-10月3日 (1997) 359-362 所知，藉由添加鹼金屬來提高基於 CIGS 之薄膜太陽電池中可達成之效率。在此背景下，尤其發現 Na 優於 K 及 Cs。根據一般文獻理解，效率提高係基於 CIGS 層且因此斷路電壓中之 p 型導電性增加。

【0006】 可經由向用於層沈積之靶中引入鹼金屬鹽或有機化合物而向薄膜太陽電池之 CIGS 層中引入鹼金屬原子 (US20100258191、EP 2 410 556、WO 2011 055537)。此等靶為例如具有適當比例之有機鹼金屬化合物或鹼金屬鹽之 Cu-Ga 靶。

【0007】 鹼金屬原子之此類引入之缺點為所用有機成分或所用鹽之陽離子之污染，其隨後導致微結構之均勻性及靶之密度下降。此亦降低沈積層之品質，且不能達成所需最佳濺鍍結果。此外，該等鹼金屬化合物之相對低的化學穩定性導致製備過程期間之材料損失，且因此導致由此製備之濺鍍靶之組成改變。隨後，在用該等濺鍍靶沈積之層中亦出現不合需要且降低效能之不均勻性。經由引入有機成分及/或鹽所製備之濺鍍靶之加工及儲存具有其他缺點。舉例而言，所引入鹽之吸濕性質會引起靶之腐蝕趨勢增加；因此，以此方式製備之靶僅能夠乾式加工。

【發明內容】

【0008】 本發明之目標為在避免所提及之缺點之情況下由 Cu-Ga-Na、Cu-In-Na 或 Cu-Ga-In-Na 合金製備濺鍍靶。更特定言之，提供具有高純度之本發明濺鍍靶，其具有均勻之細粒微結構。本發明濺鍍靶可以低成本方式製備，具有良好可加工性且易於處理，並且可在不添加有機化合物或鹽之情況下達成。

【0009】 經由獨立項達成該目標。有利組態自附屬項顯而易知。

【圖式簡單說明】

【0010】

圖 1：Ga-Na 系統之相圖[美國金屬學會相圖中心 (ASM Phase Diagrams Center)，圖式編號 103346]；標出實施例 1 至 5 之初步合金粉末之組成。

圖 2：In-Na 系統之相圖[美國金屬學會相圖中心，圖式編號 903718]；標出實施例 6 及 7 之初步合金粉末之組成。

圖 3：實施例 3 之 X 射線繞射圖，針對 Ga 編號 03-065-2492、Ga₄N 編號 00-043-1375 使用 JCPDS 卡。

【實施方式】

【0011】 本發明濺鍍靶由合金構成，該合金由 5 at%至 70 at%至少一種來自 (Ga, In) 群組之元素及 0.1 at%至 15 at% Na 組成，剩餘部分為 Cu 及典型雜質，該濺鍍靶之特徵為其包含至少一個金屬間含 Na 相。經由引入至少一個金屬間含 Na 相，較佳完全地免除使用鹽或有機化合物作為 Na 載體。此增加濺鍍靶之純度且因此亦改善濺鍍結果。

【0012】 術語「金屬間相 (intermetallic phase)」指二元、三元或其他多組分系統中所出現之相，其存在範圍不如純組分延伸的遠。其經常具有不同於純組分之晶體結構的晶體結構，及一定比例之非金屬鍵結類型。金屬間相之特徵尤其為不精確（意謂不直接對應於純組分之價數）價數之組成及有限之均勻性區域。金屬間相經常具有高強度及良好耐腐蝕性。

【0013】 典型雜質指來源於所用原材料之氣體或伴隨元素之製備相關雜質。該等雜質在本發明濺鍍靶中之比例就氣體而言大約低於 1000 ppm，且就其他元素而言低於 500 ppm。

【0014】 本發明濺鍍靶中之至少一個含 Na 金屬間相較佳來自金屬間 Ga-Na 相、金屬間 In-Na 相或金屬間 Ga-In-Na 相之群組。較佳應使用此等相，因為其能夠經由熔融冶金途徑實現有利的製備條件，此係由於其熔點低於約 550°C 所致。

【0015】 本發明濺鍍靶中之至少一個含 Na 金屬間相較佳來自

NaGa_4 、 Na_5Ga_8 、 $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$ 、 $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$ 、 NaIn 、 Na_2In 、 $\text{Na}_7\text{In}_{12}$ 、 $\text{Na}_{15}\text{In}_{27}$ 及 $\text{Na}_{17}\text{Ga}_{29}\text{In}_{12}$ 之群組，且亦有可能使用其他二元金屬間 Ga-Na 相、 In-Na 相、三元金屬間 Ga-In-Na 相及由系統 Ga-Na 、 In-Na 及 Ga-In-Na 構成之金屬間不平衡相，其化學組成可經歷較小的自然變化。所有此等金屬間相之特徵在於其具有狹窄的化學計算組成。另外，金屬間相之天然強鍵確保在製備過程期間僅發生少量 Na 損失。因此，可精確地設定濺鍍靶中所需之 Na 含量。

【0016】 可藉助於 X 射線繞射測定法，針對相應的金屬間相使用 JCPDS 卡，以極簡單的方式偵測金屬間相在本發明濺鍍靶之微結構中之存在。

【0017】 當含 Na 金屬間相嵌入存在於濺鍍靶之微結構中，均勻分佈於至少一種來自 (Cu , Ga , In) 群組之元素之基質中時，含 Na 金屬間相之作用為特別有利的。亦有利的是所存在之含 Na 金屬間相之近似球狀形式。憑藉具有此類組態之微結構， Na 分佈在整個濺鍍靶內為均勻的，且隨後亦在用其製備之層中產生最佳化 Na 分佈。金屬間相之近似球狀形式對濺鍍靶之韌性具有積極作用，因為藉此僅施加低凹口作用。呈球狀形式之相在此定義為至少一個二維部分（例如在地表面）之縱橫比為 0.7 至 1.3 之三維近似球形粒子。

【0018】 對本發明濺鍍靶之濺鍍特性之另一積極作用由介於 $1\ \mu\text{m}$ 與 $500\ \mu\text{m}$ 之間、較佳介於 $1\ \mu\text{m}$ 與 $200\ \mu\text{m}$ 之間的金屬間相尺寸給出。憑藉金屬間相之此精細粒度，在濺鍍過程中確保均勻腐蝕而不形成凸紋。此作用顯示在金屬間相尺寸介於 $1\ \mu\text{m}$ 與 $50\ \mu\text{m}$ 之間的情況下特別有利。

【0019】 本發明濺鍍靶進一步具有大於 90% 之相對密度。大於 96% 之甚至更高之相對密度為特別有利的。進一步較佳為大於 98% 之相對密度。靶密度愈高，其性質愈有利。低於 96% 之相對密度，存在部分地開孔微結構，其可為雜質及粒子之虛漏及/或來源。另外，具有低密度之靶具有吸收

申請專利範圍

1. 一種由合金構成之濺鍍靶，該合金由 5 at%至 70 at%之至少一種來自 (Ga, In) 群組之元素及 0.1 at%至 15 at%之 Na 組成，剩餘部分為 Cu 及典型雜質，其特徵在於該濺鍍靶包含至少一個金屬間含 Na 相。
2. 如申請專利範圍第 1 項之濺鍍靶，其特徵在於該至少一個金屬間含 Na 相來自金屬間 Ga-Na 相、金屬間 In-Na 相及金屬間 Ga-In-Na 相之群組。
3. 如申請專利範圍第 2 項之濺鍍靶，其特徵在於該至少一個含 Na 金屬間相來自 NaGa_4 、 Na_5Ga_8 、 $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$ 、 $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$ 、 NaIn 、 Na_2In 、 $\text{Na}_7\text{In}_{12}$ 、 $\text{Na}_{15}\text{In}_{27}$ 及 $\text{Na}_{17}\text{Ga}_{29}\text{In}_{12}$ 之群組。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之濺鍍靶，其特徵在於該含 Na 金屬間相以均勻分佈形式嵌入存在於具有至少一種來自 (Cu, Ga, In) 群組之元素的基質中。
5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之濺鍍靶，其特徵在於其含有大於 30 at%之 Cu。
6. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之濺鍍靶，其特徵在於該至少一種來自該 (Ga, In) 群組之元素之含量介於 20 at%與 65 at%之間。
7. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之濺鍍靶，其特徵在於以 at%計之成分 $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ 之比率介於 0.15 與 0.35 之間。
8. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之濺鍍靶，其特徵在於其含有介於 1 at%與 5 at%之間之 Na。
9. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之濺鍍靶，其特徵在於其呈板狀、盤狀、棒狀、管狀、杯或空心陰極形狀。
10. 一種如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之濺鍍靶之用途，其用於沈積用於薄膜太陽電池之光作用層。
11. 一種用於製備濺鍍靶之方法，其特徵在於其包含以下步驟：

製備包含至少一個含 Na 金屬間相之初步合金粉末。

12. 如申請專利範圍第 11 項之用於製備濺鍍靶之方法，其特徵在於其包含以下其他步驟：

製備包含該初步合金粉末之粉末混合物，

向模具中引入該粉末混合物。

13. 如申請專利範圍第 12 項之用於製備濺鍍靶之方法，其特徵在於其包含以下其他步驟：

藉由施加壓力、溫度或壓力及溫度來壓實該粉末混合物，從而得到坯料。

14. 如申請專利範圍第 13 項之用於製備濺鍍靶之方法，其特徵在於其包含以下其他步驟：

藉由擠壓、鍛造或軋製使該坯料成型。

15. 如申請專利範圍第 14 項之用於製備濺鍍靶之方法，其特徵在於其包含以下其他步驟：

熱處理。

16. 如申請專利範圍第 15 項之用於製備濺鍍靶之方法，其特徵在於其包含以下其他步驟：

機械加工。

17. 如申請專利範圍第 11 項至第 16 項中任一項之用於製備濺鍍靶之方法，其特徵在於包含至少一個含 Na 金屬間相之該初步合金粉末經由使 Ga-Na、In-Na 或 Ga-In-Na 熔體霧化來製備。

18. 如申請專利範圍第 11 項至第 16 項中任一項之用於製備濺鍍靶之方法，其特徵在於包含至少一個含 Na 金屬間相之該初步合金粉末經由由 Ga-Na、In-Na 或 Ga-In-Na 熔體製備鑄錠及隨後粉碎及/或研磨來製備。

19. 一種初步合金粉末，其特徵在於其包含至少一個含 Na 金屬間相，其來

自金屬間 Ga-Na 相、金屬間 In-Na 相或金屬間 Ga-In-Na 相之群組，其中該初步合金粉末以介於 $1\ \mu\text{m}$ 與 $100\ \mu\text{m}$ 之間的粉末粒度及以近似球形形式存在。

20. 一種如申請專利範圍第 19 項之初步合金粉末之用途，其用於製備濺鍍靶。