



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0115953
(43) 공개일자 2014년10월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 14/34 (2006.01) B22D 18/06 (2006.01)
C22C 9/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0021819
(22) 출원일자 2014년02월25일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
JP-P-2013-057482 2013년03월21일 일본(JP)

(71) 출원인
제이엑스 닛코 닛세키 킨조쿠 가부시카이가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 오테마치 2초메 6반 3고
(72) 발명자
다무라 도모야
일본 이바라키켄 기타이바라키시 하나카와쵸 우스바 187반치 4 제이엑스 닛코 닛세키 킨조쿠 가부시카이가이샤 이소하라고쵸 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 8 항

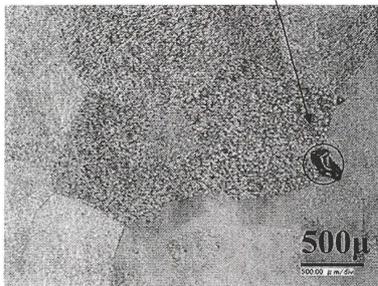
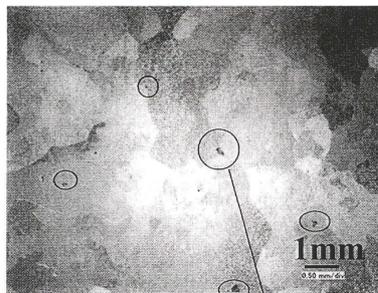
(54) 발명의 명칭 Cu-Ga 합금 스퍼터링 타깃, 동 스퍼터링 타깃용 주조품 및 이들의 제조 방법

(57) 요약

Ga 가 25 at% 이상 35 at% 이하, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지는 용해·주조한 Cu-Ga 합금의 원통형 스퍼터링 타깃으로서, 동 원통형 스퍼터링 타깃을 둥글게 절단한 경우의, 횡단면에 있어서의 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수가 0.3 개/ cm^2 이하인 것을 특징으로 하는 Cu-Ga 합금 원통형 스퍼터링 타깃. Cu-Ga 합금 타깃은, Ga 농도가 25 at% 이상에서는 매우 취성이 높고, 용해 주조에서는 제조가 곤란하다고 되어 왔다. 또, 분말 소결로도 제조할 수 있지만, 산소 농도가 높고, 불순물량도 많아지기 때문에, 태양 전지 특성을 열화시킬 우려가 있다. 그래서, 본원에서는 Ga 농도가 25 at% ~ 35 at% 의 범위의 CuGa 합금에 있어서도, 균열이 발생하지 않고, 포어 (공공 또는 공극) 를 저감시킨 타깃을 제공하는 것을 과제로 한다.

대표도 - 도1

100~500 μm 사이의 포어가 존재한다.



특허청구의 범위

청구항 1

Ga 가 25 at% 이상 35 at% 이하, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지는 용해·주조한 Cu-Ga 합금의 원통형 주조품으로서, 동 원통형 주조품을 등갈게 절단한 경우의, 횡단면에 있어서의 100 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수가 3.5 개/cm² 이하인 것을 특징으로 하는 Cu-Ga 합금 원통형 주조품.

청구항 2

Ga 가 25 at% 이상 35 at% 이하, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지는 Cu-Ga 합금을 용해·주조하여 원통형 주조품을 제조하는 방법으로서, 용해 온도를 동 합금의 (용점 + 100) °C 이상 1100 °C 이하로 하고, 또한 진공도를 5.0 × 10⁻² torr 이상의 높은 진공도로 하여 용해·주조하는 것을 특징으로 하는 Cu-Ga 합금 원통형 주조품의 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

용해 온도를 동 합금의 (용점 + 100) °C 이상 1040 °C 이하로 하는 것을 특징으로 하는 Cu-Ga 합금 원통형 주조품의 제조 방법.

청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 제조 방법에 의해, 원통형 주조품을 등갈게 절단한 경우의, 횡단면에 있어서의 100 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수를 3.5 개/cm² 이하로 하는 것을 특징으로 하는 Cu-Ga 합금 원통형 주조품의 제조 방법.

청구항 5

Ga 가 25 at% 이상 35 at% 이하, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지는 Cu-Ga 합금 스퍼터링 타깃으로서, 그 타깃에 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수가 0.3 개/cm² 이하인 것을 특징으로 하는 Cu-Ga 합금 원통형 스퍼터링 타깃.

청구항 6

Ga 가 25 at% 이상 35 at% 이하, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지는 Cu-Ga 합금 스퍼터링 타깃의 제조 방법으로서, Cu-Ga 합금 원료를 용해할 때, 용해 온도를 동 합금의 (용점 + 100) °C 이상 1100 °C 이하로 하고, 또한 진공도를 5.0 × 10⁻² torr 이상의 높은 진공도로 하여 용해·주조하여 Cu-Ga 합금 원통형 주조품으로 한 후, 이것을 가압력 1500 kg/cm² 이상, 온도 750 °C 이상 (용점 - 50) °C 이하, 유지 시간 2 시간 이상에서 HIP 처리하고, 추가로 타깃 형상으로 가공하는 것을 특징으로 하는 Cu-Ga 합금 원통형 스퍼터링 타깃의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 용해 온도를 동 합금의 (용점 + 100) °C 이상 1040 °C 이하로 하고, 또한 진공도를 5.0 × 10⁻³ torr 이상의 높은 진공도로 하여 용해·주조하여 Cu-Ga 합금 원통형 주조품으로 한 후, 이것을 가압력 1500 kg/cm² 이상, 온도 750 °C 이상 (용점 - 50) °C 이하, 유지 시간 3 시간 이상에서 HIP 처리시키는 것을 특징으로 하는 Cu-Ga 합금 원통형 스퍼터링 타깃의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 공정에 의해, 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수를 0.3 개/ cm^2 이하로 하는 것을 특징으로 하는 Cu-Ga 합금 원통형 스퍼터링 타깃의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 박막 태양 전지층의 광흡수층인 Cu-In-Ga-Se (이하, CIGS 라고 기재한다.) 4 원계 합금 박막을 형성할 때에 사용되는 포어 (공공 (空孔) 또는 공극이라고도 한다.) 를 저감시킨 Cu-Ga 합금 스퍼터링 타깃, 동 스퍼터링 타깃용 구조품 및 이들의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 박막계 태양 전지로서 고효율인 CIGS 계 태양 전지의 양산이 진전되어 오고 있고, 그 광흡수층 제조 방법으로는, 증착법과 셀렌화법이 알려져 있다. 증착법으로 제조된 태양 전지는 고변환 효율의 이점은 있지만, 저성막 속도, 고비용, 저생산성의 결점이 있어, 셀렌화법이 산업적 대량 생산에는 적합하다.

[0003] 셀렌화법의 개요 프로세스는 이하와 같다. 먼저, 소다라임 유리 기판 상에 폴리브덴 전극층을 형성하고, 그 위에 Cu-Ga 층과 In 층을 스퍼터 성막 후, 수소화셀렌 가스 중의 고온 처리에 의해, CIGS 층을 형성한다. 이 셀렌화법에 의한 CIGS 층 형성 프로세스 중의 Cu-Ga 층의 스퍼터 성막시에 Cu-Ga 타깃이 사용된다.

[0004] CIGS 계 태양 전지의 변환 효율에는, 각종 제조 조건이나 구성 재료의 특성 등이 영향을 주지만, CIGS 막의 특성도 큰 영향을 준다.

[0005] Cu-Ga 타깃의 제조 방법으로는, 용해법과 분말법이 있다. 일반적으로는, 용해법으로 제조된 Cu-Ga 타깃은, 불순물 오염이 비교적 적다고 되어 있지만, 결점도 있다. 예를 들어, 타깃 중에 포어가 발생하는 것이다. 이것은 스퍼터링시에 이상 방전 및 파티클의 발생을 수반하는 것이다. 이것은 막의 품질을 저하시키는 원인이 된다.

[0006] 또, 용탕 냉각시의 최종 단계에서 수축소가 발생하기 쉽고, 수축소 주변 부분은 특성도 나쁘고, 소정 형상로의 가공 상황 등에서 사용할 수 없기 때문에 수율이 나쁘다.

[0007] 용해법에 의한 Cu-Ga 타깃에 관한 선행문헌 (특허문헌 1) 에는, 조성 편석이 관찰되지 않았다는 취지의 기재는 있지만, 분석 결과 등은 일절 개시되어 있지 않다. 또, 타깃 중에 포어의 발생에 관해서는, 전혀 착안하고 있지 않아, 그 해결 방법도 없다.

[0008] 한편, 분말법으로 제조된 타깃은, 일반적으로는 소결 밀도가 낮고, 불순물 농도가 높다는 등의 문제가 있었다. Cu-Ga 타깃에 관한 특허문헌 2 에서는, 소결체 타깃이 기재되어 있지만, 이것은 타깃을 절삭할 때에 균열이나 결손이 발생하기 쉽다는 취성에 관한 종래 기술의 설명이 있고, 이것을 해결하고자, 2 종류의 분말을 제조하고, 이것을 혼합하여 소결했다고 되어 있다. 그리고, 2 종류의 분말의, 일방은 Ga 함유량을 높게 한 분말이고, 타방은 Ga 함유량을 적게 한 분말이며, 입계상 (粒界相) 으로 포위한 2 상 공존 조직으로 한다는 것이다.

[0009] 이 공정은, 2 종류의 분말을 제조하는 것이므로, 공정이 번잡하고, 또 금속 분말은 산소 농도가 높아져 소결체의 상대 밀도 향상은 기대할 수 없다.

[0010] 밀도가 낮고, 산소 농도가 높은 타깃은, 당연히 이상 방전이나 파티클 발생이 있고, 스퍼터막 표면에 파티클 등의 이형물이 있으면, 그 후의 CIGS 막 특성에도 악영향을 주고, 최종적으로는 CIGS 태양 전지의 변환 효율의 큰 저하를 초래할 우려가 많이 있다.

[0011] 또, 특허문헌 3 에는, 평균 결정 입경이 10 μm 이하이고, 또한 기공률이 0.1 % 이하인 Cu-Ga 합금 스퍼터링 타깃이 기재되고, 막의 성분 조성의 균일성 (막 균일성) 이 우수한 Cu-Ga 스퍼터링막을 형성할 수 있고, 또한 스퍼터링 중의 아킹 발생을 저감시킬 수 있음과 함께, 강도가 높고 스퍼터링 중의 균열을 억제할 수 있다고 설명되어 있고, 치밀성을 높이는 연구가 이루어지고 있지만, 소결체로서의, 문제를 근본적으로 해결할 수는 없다.

[0012] 분말법에 의해 제조되는 Cu-Ga 스퍼터링 타깃의 큰 문제는, 공정이 복잡하고, 제조한 소결체는, 산소 농도가 높아지고, 불순물량도 많아지기 때문에, 품질이 반드시 양호하지는 않고, 생산 비용이 증대된다는 큰 불리가 있는 점이다. 이 점에서 용해·구조법이 요구되는 것인데, 상기와 같이, 제조에 문제가 있어, 타깃 자체

의 품질도 향상시킬 수 없었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2000-73163호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2008-138232호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2010-265544호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] Cu-Ga 합금 타깃은, Ga 농도가 25 at% 이상에서는 매우 취성이 높아, 용해 주조로는 제조가 곤란하다고 되어 왔다. 또, 분말 소결로도 제조할 수 있지만, 산소 농도가 높고, 불순물량도 많아지기 때문에, 태양 전지 특성을 열화시킬 우려가 있다. 그래서, 본원에서는 Ga 농도가 25 at% ~ 35 at% 의 범위의 CuGa 합금에 있어서도, 균열이 발생하지 않고, 포어 (공공 또는 공극) 를 저감시킴으로써, 이상 방전 등이 적은 양호한 스퍼터링을 가능하게 한 타깃을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기 과제의 해결을 위해, 본 발명자들은 예의 연구를 실시한 결과, Ga 의 성분 조성을 조정하고, 용해법에 의해 용해, 주조된 원통형 주조품으로서, 용해 조건, HIP 조건을 최적화함으로써, 포어가 매우 적은 타깃을 얻을 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.
- [0016] 상기 지견으로부터, 본 발명은, 다음 발명을 제공한다.
- [0017] 1) Ga 가 25 at% 이상 35 at% 이하, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지는 용해·주조한 Cu-Ga 합금의 원통형 주조품으로서, 동 원통형 주조품을 등글게 절단한 경우의, 횡단면에 있어서의 100 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수가 3.5 개/cm² 이하인 것을 특징으로 하는 Cu-Ga 합금 원통형 주조품.
- [0018] 또, 포어의 「원 상당 직경」이란, 불규칙 형상의 1 개의 포어의 면적과 동 면적의 원의 직경인 원 상당 직경을 의미하는 것으로 한다. 이하, 동일하다.
- [0019] 2) Ga 가 25 at% 이상 35 at% 이하, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지는 Cu-Ga 합금을 용해·주조하여 원통형 주조품을 제조하는 방법으로서, 용해 온도를 동 합금의 (용점 + 100) °C 이상 1100 °C 이하로 하고, 또한 진공도를 5.0 × 10⁻² torr 이상의 높은 진공도로 하여 용해·주조하는 것을 특징으로 하는 Cu-Ga 합금 원통형 주조품의 제조 방법.
- [0020] 3) 용해 온도를 동 합금의 (용점 + 100) °C 이상 1040 °C 이하로 하는 것을 특징으로 하는 상기 2) 에 기재된 Cu-Ga 합금 원통형 주조품의 제조 방법.
- [0021] 4) 상기 제조 방법에 의해, 원통형 주조품을 등글게 절단한 경우의, 횡단면에 있어서의 100 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수를 3.5 개/cm² 이하로 하는 것을 특징으로 하는 상기 2) 또는 3) 에 기재된 Cu-Ga 합금 원통형 주조품의 제조 방법.
- [0022] 5) Ga 가 25 at% 이상 35 at% 이하, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지는 Cu-Ga 합금 스퍼터링 타깃으로서, 그 타깃에 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수가 0.3 개/cm² 이하인 것을 특징으로 하는 Cu-Ga 합금 원통형 스퍼터링 타깃.
- [0023] 6) Ga 가 25 at% 이상 35 at% 이하, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지는 Cu-Ga 합금 스퍼터링 타깃의 제조 방법으로서, Cu-Ga 합금 원료를 용해할 때, 용해 온도를 동 합금의 (용점 + 100) °C 이상 1100 °C 이하로 하고, 또한 진공도를 5.0 × 10⁻² torr 이상의 높은 진공도로 하여 용해·주조하여 Cu-Ga 합금 원통형 주조품으로 한 후, 이것을 가압력 1500 kg/cm² 이상, 온도 750 °C 이상 용점의 -50 °C 이하, 유지 시간 2 시간 이상에서 HIP (열간 등방압 가압 가공) 처리하고, 추가로 타깃 형상으로 가공하는 것을 특징으로 하는 Cu-Ga

합금 원통형 스퍼터링 타깃의 제조 방법.

[0024] 7) 상기 용해 온도를 동 합금의 용점의 +100 °C 이상 1040 °C 이하로 하고, 또한 진공도를 5.0×10^{-3} torr 이상의 높은 진공도로 하여 용해·주조하여 Cu-Ga 합금 원통형 주조품으로 한 후, 이것을 가압력 1500 kg/cm² 이상, 온도 750 °C 이상 (용점 - 50) °C 이하, 유지 시간 3 시간 이상에서 HIP 처리시키는 것을 특징으로 하는 상기 6) 에 기재된 Cu-Ga 합금 원통형 스퍼터링 타깃의 제조 방법.

[0025] 8) 상기 공정에 의해, 50 μm 이상의 평균경을 갖는 포어의 개수를 0.3 개/cm² 이하로 하는 것을 특징으로 하는 상기 7) 에 기재된 Cu-Ga 합금 원통형 스퍼터링 타깃의 제조 방법.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 의하면, Ga 농도가 25 at% ~ 35 at% 의 범위의 CuGa 합금에 있어서도, 균열이 발생하지 않고, 포어 (공공 또는 공극이라고도 한다.) 를 저감시킴으로써, 이상 방전 등이 적은 양호한 스퍼터링을 가능하게 한 타깃을 제공할 수 있는 우수한 효과를 갖는다. 또, 소결체 타깃에 비해 가스 성분을 감소할 수 있다는 큰 이점이 있다. 이와 같이 가스 성분 (산소 등) 이 적고, 포어의 발생이 적은 주조 조직을 갖는 Cu-Ga 합금 타깃을 사용하여 스퍼터링함으로써, 이상 방전 및 파티클의 발생이 적고, 균질한 Cu-Ga 계 합금막을 얻는 것이 가능하고, 또한 Cu-Ga 합금 타깃의 제조 비용을 크게 저감시킬 수 있는 효과를 갖는다. 이러한 스퍼터막으로부터 광흡수층 및 CIGS 계 태양 전지를 제조할 수 있기 때문에, CIGS 태양 전지의 변환 효율의 저하가 억제됨과 함께, 저비용의 CIGS 계 태양 전지를 제조할 수 있다는 우수한 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1 은 주조 후의 조직에 발생한 포어의 모습을 나타내는 설명도이다.

도 2 는 마이크로 포어 내부의 가스 분석 결과를 나타내는 설명도이다.

도 3 은 Cu-H 의 2 원 상태도이다.

도 4 는 주조 방법의 일례를 나타내는 설명도이다.

도 5 는 원통상의 주조품 (주물) 을 등각계 절단하는 예를 나타내는 설명도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본원 발명의 Cu-Ga 합금 원통형 주조품은, Ga 가 25 at% 이상 35 at% 이하, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지는 것이고, 이들 합금의 원료를 용해·주조한 Cu-Ga 합금의 원통형 주조품이다. 그리고, 이 동 원통형 주조품을 등각계 절단한 경우의, 횡단면에 있어서의 100 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수를 3.5 개/cm² 이하로 하는 것이다.

[0029] 이러한 주조 조직을 갖는 Cu-Ga 합금 타깃을 사용하여 스퍼터링함으로써, 이상 방전 및 파티클의 발생이 적고, 균질한 Cu-Ga 계 합금막을 얻는 것이 가능해진다. 또한, 본 발명의 Cu-Ga 합금 타깃을 사용한 스퍼터막을 사용하여 광흡수층 및 CIGS 계 태양 전지를 제조한 경우에, CIGS 태양 전지의 변환 효율의 저하가 억제됨과 함께, 저비용의 CIGS 계 태양 전지를 제조할 수 있다.

[0030] Ga 의 함유량은, CIGS 계 태양 전지를 제조할 때에 필요시되는 Cu-Ga 합금 스퍼터막 형성의 요청으로부터 필요하게 되는 것인데, 본 발명 Cu-Ga 합금 스퍼터링 타깃은, Ga 가 25 at% 이상 35 at% 이하, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지는 용해·주조한 원통형의 Cu-Ga 합금 스퍼터링 타깃을 제공한다.

[0031] 종래의 소결품에서는 상대 밀도를 95 % 이상, 나아가서는 98 % 이상으로 하는 것이 목표이다. 상대 밀도가 낮으면, 스퍼터 중의 내부 공공의 표출시에 공공 주변을 기점으로 하는 스플래시나 이상 방전에 의한 막에 대한 파티클 발생이나 표면 요철화의 진전이 조기에 진행되어, 표면 돌기 (노들) 를 기점으로 하는 이상 방전 등이 일어나기 쉬워지기 때문이다. 주조품은, 거의 상대 밀도 100 % 를 달성할 수 있고, 이 결과, 스퍼터링시의 파티클의 발생을 억제할 수 있는 효과를 갖는다. 이것은 주조품의 큰 이점의 하나라고 할 수 있다.

[0032] 포어는, 스퍼터링시의 이상 방전과 파티클을 저감시키기 위해서는, 가능한 하 삭감하는 것이 필요하다. 그런데, 로터리 타깃과 같은 원통 형상의 경우, 주형 내에 용탕을 부으면, 100 ~ 500 μ (미크론) 단위의 육안으로 확인할 수 있는 큰 포어 (공공) 가 발생하는 것을 알았다.

- [0033] 주조 잉곳의 일부 절단면을 연마한 조직의 모습을, 도 1 에 나타낸다. 도 1 의 위의 도면에서는, ○ 로 둘러싼 5 개의 포어 (마이크로 포어) 를 확인할 수 있다. 도 1 의 아래의 도면은, 이 중의 하나를 확대한 조직의 사진이다. 주로, 결정 조직의 입계에 포어가 보인다.
- [0034] 이 공공 내부에는, 주로 수소 가스가 내포되어 있는 것을 알았다. 포어 내부의 가스 분석에 대해서는, 주편 (鑄片) 을 미소 드릴로 구멍을 내면서 가스를 분석함으로써 측정하고, 드릴로 구멍을 내지 않은 백그라운드와의 비교로부터 수소 가스의 존재를 확인할 수 있다.
- [0035] 실제의 가스 분석에 대해서는, 블로우 홀 내 가스 분석 장치 (닛테츠 테크노리서치), 질량 분석계 (아네르바 제조 「사중극 질량 분석계」) 를 사용하여 실시하였다. 이 결과를 도 2 에 나타낸다. 이 도 2 에서, 백그라운드 (상기 도면) 와 가스 방출시 (하기 도면) 의 분석 결과를 나타낸다.
- [0036] 수소는, 용해시에는 구리 중에 고용되어 있지만, 응고 과정에서 고상으로 트랩된 것이다. 따라서, 일반적으로는 최종적으로 HIP 처리 등에 의해 마이크로 포어를 제거하고 있었다.
- [0037] 그런데, 단위 면적당의 공극이 어느 일정량 이상 존재하면 HIP 처리만으로는 완전히 다 제거하지 못하여, 잉곳 내부에 잔류하는 경우가 있었다.
- [0038] 그래서, 용해 조건을 연구함으로써, 즉 Ga 가 25 at% 이상 35 at% 이하, 잔부가 Cu 로 이루어지는 Cu-Ga 합금의 용해 온도를, 동 합금의 (용점 + 100) °C 이상 1100 °C 이하, 나아가서는 (용점 + 100) °C 이상 1040 °C 이하로 하고, 또한 진공도를 5.0×10^{-2} torr 이상, 나아가서는 5.0×10^{-3} torr 이상의 높은 진공도로 하여 용해·주조함으로써 포어를 저감 또는 제거할 수 있었다.
- [0039] 즉, 원통형 주조품을 등글게 절단한 경우의, 횡단면에 있어서의 100 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수를 3.5 개/ cm^2 이하로 하는 것이 가능해졌다.
- [0040] 합금의 용점은, Cu-Ga 의 2 원계 상태도로부터 구할 수 있다 (참고 자료 : ASM 의 Binary Alloy data base). 예를 들어, Ga 가 25 at% 인 경우, Cu-Ga 의 2 원계 상태도로부터, 용점은 890 °C 가 된다.
- [0041] 이 경우, 용해 온도가 1100 °C 를 초과하면 액상 중의 수소 용해도가 많아지고, 충분히 제거할 수 없다. 보다 바람직하게는 용해 온도를 1040 °C 이하로 하는 것이 좋다. 또 진공도가 5×10^{-3} torr 이상이어도, 가스 성분이 용해 중에 고용되고, 제거할 수 없기 때문에, 상기 조건이 바람직하다고 할 수 있다.
- [0042] 도 3 에, Cu-H 의 2 원 상태도를 나타낸다. Cu 의 수소 고용한은, 약 1075 °C 의 0.2 at% 이고, 온도가 내려갈수록 적어진다. 또, 용점의 1084 °C 를 초과하면, 용해도는 0.6 at% 로 3 배로 증가한다. 이 것으로부터, 상기 온도 범위로 하는 것이 좋다고 할 수 있다.
- [0043] Cu-Ga 합금 원통형 스퍼터링 타깃의 제조시에는, Ga 가 25 at% 이상 35 at% 이하, 잔부가 Cu 로 이루어지는 원료를, 상기와 같이, 용해 온도를 동 합금의 (용점 + 100) °C 이상 1100 °C 이하 (보다 바람직하게는 ~ 1040 °C 이하) 로 하고, 또한 진공도를 5.0×10^{-2} torr 이상의 높은 진공도로 하여 용해·주조하여 Cu-Ga 합금 원통형 주조품으로 한 후, 이것을 가압력 1500 kg/cm^2 이상, 온도 750 °C 이상 (용점 - 50) °C 이하, 유지 시간 2 시간 이상 (더욱 바람직하게는 3 시간 이상) 으로 HIP 처리하고, 추가로 타깃 형상으로 가공함으로써, 그 타깃에 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수가 0.3 개/ cm^2 이하의 Cu-Ga 합금 원통형 스퍼터링 타깃을 얻는 것이 가능해졌다.
- [0044] 이 HIP 처리는, 가압이 1500 kg/cm^2 미만이면, 포어가 충분히 찌부러지지 않고, 온도가 750 °C 미만이면, 가스 성분이 확산되지 않고 잔류한다. 또, 고온의 온도 유지 시간을 일정 시간 이상으로 하는 것이 필요하다. 구체적으로는 2 시간 이상, 나아가서는 3 시간 이상이 바람직하다. 고온의 온도 유지 시간이 부족하면, 포어에 내포된 가스 성분의 충분한 확산이 실시되지 않고, 포어 (공공) 가 잔류하는 경우가 많아진다.
- [0045] Cu-Ga 합금의 용해 주조의 예를 도 4 에 나타낸다. 소정의 CuGa 합금의 조성이 되도록, Cu, Ga 의 원료를 예를 들어 약 25 kg 을 그래파이트제 도가니 내에서 용해한다. 수분 제거를 위해, 버너로 그래파이트제 턴디시를 약 1 시간 굽는 것이 좋다.
- [0046] 중차를 구비한 그래파이트제 주형 (예를 들어, 외경 165 Φ , 내경 125 Φ , 높이 400 mm) 과 턴디시를 챔버 내에 설치한다. 소정의 진공도가 될 때까지 진공화를 실시한 후, 도가니를 유도 가열에 의해 가열하고, 원료를 녹인다. 그리고, 소정의 온도가 된 시점에서, 턴디시를 개재하여, 주형에 부어 넣어 원통형의 Cu-Ga

합금 잉곳을 제조한다.

- [0047] 원통형의 Cu-Ga 합금 잉곳의 평가시에는, 도 5 에 나타내는 바와 같이, 약 300 mm 길이의 원통상 주조품 (주물) 을, 예를 들어 위로부터 50 mm, 150 mm, 250 mm 의 위치의 3 지점을, 각각의 두께가 10 mm 가 되도록 등글게 절단한다. 또, 등글게 절단할 때에는, 도 5 와 같이 단면 방향이 길이 방향에 수직으로 가까운 방향이 되도록 절단한다 (비스듬히 절단하거나 하지 않는다.).
- [0048] 이렇게 하여 얻은 잉곳을 #400 의 에머리지로 연마한다. 그리고, 단면에 존재하는 포어의 개수를 세어, 본원 발명의 요건을 만족하고 있는지의 여부를 확인한다.
- [0049] 또한, 용해·주조하여 Cu-Ga 합금 원통형 주조품 (잉곳) 을, 가압력 1500 kg/cm² 이상, 온도 750 °C 내지 용점 - 50 °C 의 범위, 유지 시간 : 2 시간 이상으로 하여 (필요에 따라 3 시간 이상으로 하여), HIP 처리하여 타깃으로 가공함으로써, 그 타깃에 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수가 0.3 개/cm² 이하인 Cu-Ga 합금 원통형 스퍼터링 타깃을 얻을 수 있다. 나아가서는 0 개/cm² 로 하는 것도 가능해진다.
- [0050] 이렇게 하여 제조된 스퍼터링 타깃은, 예를 들어 스퍼터 파워를 직류 (DC) 1000 W, 분위기 가스를 아르곤으로 하여, 가스 유량 50 sccm, 스퍼터시 압력을 0.5 Pa 로 했을 때, 스퍼터 시간으로 하여 5 시간 후부터 6 시간 후의 사이의 1 시간에 있어서의 이상 방전수를 10 회 이하, 바람직하게는 5 회 이하로 할 수 있다.
- [0051] 이상에 나타내는 바와 같이, 주조 조건을 제어하고, 적절한 조건에서 HIP 처리를 실시함으로써 Ga 농도가 25 ~ 35 at% 인 범위라도, 타깃의 균열이 발생하지 않고, 마이크로 포어를 저감시킴으로써 이상 방전수를 저감시킨 CuGa 합금 로터리 타깃을 얻을 수 있다.
- [0052] (실시예)
- [0053] 다음으로, 본 발명의 실시예에 대해서 설명한다. 또, 본 실시예는 어디까지나 일례로서, 이 예에 제한되는 것은 아니다. 즉, 본 발명의 기술 사상의 범위 내에서, 명세서 전체로부터 파악할 수 있는 발명 및 실시예 이외의 양태 또는 변형을 모두 포함하는 것이다.
- [0054] (실시예 1)
- [0055] 도 4 에 나타내는 주조 장치를 사용하고, 첨가 원소인 Ga (순도 : 4 N) 를 Ga 농도가 25 at% 의 조성비가 되도록 조정하고, 잔부 구리 (Cu : 순도 4 N) 로 한 원료 25 kg 을 카본제 도가니에 넣고, 챔버 내를 5 × 10⁻³ torr 의 진공 분위기로 하고, 유도 가열로 도가니를 1100 °C 까지 가열하였다.
- [0056] 원료가 완전히 용해된 후, 챔버 내부에 아르곤 가스를 도입하고, 용탕 온도를 990 °C 가 될 때까지 낮추고, 용탕 온도가 안정된 시점에서 태핑을 개시하였다. 이후에는, 이 때의 온도를 태핑 온도로 한다. 태핑은 턴디시를 개재하여 주형에 흘러 넣는 방법으로 실시하였다. 용해시에 사용한 도가니의 형상은 320 mm Φ × 400 mm Φ, 주형은 외경 165 Φ, 내경 125 Φ, 높이 400 mm 이다.
- [0057] 주조 후, 잉곳을 주형으로부터 꺼내고, 완성된 약 300 mm 길이의 원통상 주물을, 위로부터 50 mm, 150 mm, 250 mm 위치의 3 지점을, 각각의 두께가 10 mm 가 되도록 등글게 절단하였다. 이렇게 하여 얻은 잉곳의 횡단면을 #400 의 에머리지로 연마한 후, 단면에 존재하는 100 μ 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수를 확인한 결과, 단위 cm² 당 0.8 개였다.
- [0058] 또한, 이 원통형물 (圓筒型物) 을 가압력 1500 kg/cm², 온도 750 °C, 유지 시간 3 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어는 전무 (0) 하고, 0.3 개/cm² 이하를 만족하였다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0059] 이 원통형 주물을 내경 135 mm, 외경 150 mm, 길이 75 mm 2 개를 원통상으로 가공하여, 티탄제 배킹 튜브에 분당하고, 2 분할로 전체 길이 150 mm 의 스퍼터링 타깃으로 하고, 스퍼터를 실시하였다. 스퍼터 파워는 직류 (DC) 1000 W, 분위기 가스는 아르곤이고 가스 유량은 50 sccm, 스퍼터시 압력은 0.5 Pa 로 하였다. 스퍼터 시간으로 하여 5 시간 후부터 6 시간 후 사이의 1 시간에 있어서의 이상 방전수를 카운트한 결과, 0 회였다. 이것에 의해, 본원의 목적을 달성할 수 있었다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

	Ga 조성 (at%)	용해 조건		주조 후 공극 개수 (개/cm ²)	HIP 조건		HIP 후 공극 개수 (개/cm ²)	이상 방전 횟수 (회)		
		온도 (°C)	진공도 (torr)		온도 (°C)	유지 시간 (h)				
실시예 1	25at%	990	5 × 10 ⁻³	0.8	750	3	0	0		
비교예 1					650	3	0.5	12		
실시예 2		1040	5 × 10 ⁻³	1.4	750	3	0	0		
비교예 2					650	3	0.5	20		
실시예 3		1100	5 × 10 ⁻³	3.2	750	3	0.2	2		
비교예 3					5 × 10 ⁻¹	4.5	750	3	0.6	36
실시예 4	30at%	950	5 × 10 ⁻³	1.3	750	2	0.1	2		
비교예 4					650	3	0.6	32		
실시예 5					800	3	0	1		
실시예 6		1040	5 × 10 ⁻²	3.2	750	4	0.2	2		
비교예 5					750	3	0.3	4		
비교예 6					650	3	0.8	64		
비교예 7		1040	5 × 10 ⁻³	2.2	750	1	0.5	26		
실시예 8					5 × 10 ⁻⁴	1.8	750	2	0	1
실시예 9					5 × 10 ⁻²	4	750	3	0.3	3
실시예 10		1050	5 × 10 ⁻³	3.1	800	3	0.2	2		
비교예 7		1180	5 × 10 ⁻³	4.3	750	3	0.5	28		
비교예 8		1200	5 × 10 ⁻³	5.4	750	3	0.7	49		
실시예 11	35at%	910	5 × 10 ⁻³	1.5	750	2	0.2	2		
비교예 9					650	2	0.6	40		
실시예 12					750	5	0	0		
비교예 10		1040	5 × 10 ⁻²	3.3	750	3	0.3	3		
비교예 11					5 × 10 ⁻¹	4.2	750	3	0.4	11
실시예 14					750	3	0.1	2		
비교예 11		1040	5 × 10 ⁻³	2.9	600	3	1.0	72		
실시예 15					5 × 10 ⁻⁴	2.4	750	2	0	1
비교예 12					5 × 10 ⁻¹	4.3	750	3	0.5	34
실시예 16		1050	5 × 10 ⁻³	3.1	750	6	0.2	2		
실시예 17		1100	5 × 10 ⁻³	3.5	750	3	0.3	4		
비교예 13		1200	5 × 10 ⁻³	5.5	750	3	1.2	84		

[0060]

(비교예 1)

[0061]

실시예 1 과 동일하게 주조한 원통형 주물을, 가압력 1500 kg/cm², 온도 650 °C, 유지 시간 3 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm² 당 0.5 개였다. 실시예 1 과는 상이한 HIP 조건 (저온) 에서 처리한 것이지만, 포어수가 증가하였다. 이 결과를 동일하게 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 12 회이고, 이상 방전이 많은 결과가 되었다.

[0062]

(실시예 2)

[0063]

태핑 온도를 1040 °C 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 주조한 원통형 주물을, 가압력 1500 kg/cm², 온도 750 °C, 유지 시간 3 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm² 당 1.4 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm² 당 전무 (0) 하고, 0.3 개/cm² 이하를 만족하였다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 0 회였다. 이것에 의해, 본원의 목적을 달성할 수 있었다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0064]

(비교예 2)

[0065]

실시예 2 와 동일하게 주조한 원통형 주물을, 가압력 1500 kg/cm², 온도 650 °C, 유지 시간 3 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm² 당 1.4 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm² 당 0.5 개였다.

[0066]

실시예 2 와는 상이한 HIP 조건 (저온) 에서 처리한 것이지만, 포어수가 증가하였다. 이 결과를 동일하게 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 20 회이고, 이상 방전이 많은 결과가 되었다.

[0067]

(실시예 3)

[0068]

태핑 온도를 1100 °C 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 주조한 원통형 주물을, 가압력 1500 kg/cm², 온도 750 °C, 유지 시간 3 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 50 μm 이상의 원 상당 직

[0069]

경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm^2 당 3.2 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm^2 당 0.2 개이고, 0.3 개/ cm^2 이하를 만족하였다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 2 회였다. 이것에 의해, 본원의 목적을 달성할 수 있었다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0070] (비교예 3)

[0071] 낮은 진공도인 5×10^{-1} torr (태핑 전의 진공도) 로 한 것 이외에는 실시예 3 과 동일하게 구조한 원통형 주물을, 가압력 1500 kg/cm^2 , 온도 $750 \text{ }^\circ\text{C}$, 유지 시간 3 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 $50 \mu\text{m}$ 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm^2 당 4.5 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm^2 당 0.6 개였다.

[0072] 이와 같이, 실시예 3 과는 상이한 진공도 (저진공) 로 처리한 것이지만, 포어수가 증가하였다. 이 결과를 동일하게 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 36 회이고, 이상 방전이 많은 결과가 되었다.

[0073] (실시예 4)

[0074] 첨가 원소인 Ga (순도 : 4 N) 를 Ga 농도가 30 at% 의 조성비가 되도록 조정하여, 실시예 1 과 동일하게 원료를 완전히 용해하였다.

[0075] 원료가 완전히 용해된 후, 챔버 내부에 아르곤 가스를 도입하고, 용탕 온도를 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 가 될 때까지 낮추고, 용탕 온도가 안정된 시점에서 태핑을 개시하였다. 태핑 방법, 주형의 치수는 실시예 1 과 동일하다.

[0076] 구조한 원통형주물을 가압력 1500 kg/cm^2 , 온도 $750 \text{ }^\circ\text{C}$, 유지 시간 2 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 $50 \mu\text{m}$ 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm^2 당 1.3 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm^2 당 0.1 개이고, 0.3 개/ cm^2 이하를 만족하였다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 2 회였다. 이것에 의해, 본원의 목적을 달성할 수 있었다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0077] (비교예 4)

[0078] 실시예 4 와 동일하게 구조한 원통형 주물을, 가압력 1500 kg/cm^2 , 온도 $650 \text{ }^\circ\text{C}$, 유지 시간 3 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 $50 \mu\text{m}$ 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm^2 당 1.3 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm^2 당 0.6 개였다.

[0079] 실시예 4 와는 상이한 HIP 조건 (저온) 에서 처리한 것이지만, 포어수가 증가하였다. 이 결과를 동일하게 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 32 회이고, 이상 방전이 많은 결과가 되었다.

[0080] (실시예 5)

[0081] 실시예 4 와 동일하게 구조한 원통형 주물을, 가압력 1500 kg/cm^2 , 온도 $800 \text{ }^\circ\text{C}$, 유지 시간 3 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 $50 \mu\text{m}$ 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm^2 당 1.3 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm^2 당 전무 (0) 이고, 0.3 개/ cm^2 이하를 만족하였다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 1 회였다. 이것에 의해, 본원의 목적을 달성할 수 있었다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0082] (실시예 6)

[0083] 진공도를 5×10^{-2} torr 의 진공 분위기로 한 것 이외에는 실시예 4 와 동일하게 구조한 원통형 주물을, 가압력 1500 kg/cm^2 , 온도 $750 \text{ }^\circ\text{C}$, 유지 시간 4 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 $50 \mu\text{m}$ 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm^2 당 3.2 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm^2 당 0.2 개이고, 0.3 개/ cm^2 이하를 만족하였다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 2 회였다. 이것에 의해, 본원의 목적을 달성할 수 있었다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0084] (실시예 7)

[0085] 태핑 온도를 $1040 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 한 것 이외에는 실시예 4 와 동일하게 구조한 원통형 주물을, 가압력 1500 kg/cm^2 , 온

도 750 °C, 유지 시간 3 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 2.2 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 0.3 개이고, 0.3 개/cm³ 이하를 만족하였다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건으로 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 4 회였다. 이것에 의해, 본원의 목적을 달성할 수 있었다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0086] (비교예 5)

[0087] 실시예 7 과 동일하게 주조한 원통형 주물을, 가압력 1500 kg/cm², 온도 650 °C, 유지 시간 3 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 2.2 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 0.8 개였다.

[0088] 실시예 7 과는 상이한 HIP 조건 (저온) 에서 처리한 것이지만, 포어수가 증가하였다. 이 결과를 동일하게 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 64 회이고, 이상 방전이 많은 결과가 되었다.

[0089] (비교예 6)

[0090] 실시예 7 과 동일하게 주조한 원통형 주물을, 가압력 1500 kg/cm², 온도 750 °C, 유지 시간 1 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 2.2 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 0.5 개였다.

[0091] 실시예 7 과는 상이한 HIP 조건 (단시간) 으로 처리한 것이지만, 포어수가 증가하였다. 이 결과를 동일하게 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 26 회이고, 이상 방전이 많은 결과가 되었다.

[0092] (실시예 8)

[0093] 진공도를 5×10^{-4} torr 로 한 것 이외에는 실시예 7 과 동일하게 주조한 원통형 주물을, 가압력 1500 kg/cm², 온도 750 °C, 유지 시간 2 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 1.8 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 전무 (0) 하고, 0.3 개/cm³ 이하를 만족하였다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 1 회였다. 이것에 의해, 본원의 목적을 달성할 수 있었다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0094] (실시예 9)

[0095] 진공도를 5×10^{-2} torr 로 한 것 이외에는 실시예 7 과 동일하게 주조한 원통형 주물을, 가압력 1500 kg/cm², 온도 750 °C, 유지 시간 3 시간으로, HIP 처리를 실시하였다.

[0096] 주물에 존재하는 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 4.0 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 0.3 개이고, 0.3 개/cm³ 이하를 만족하였다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 3 회였다. 이것에 의해, 본원의 목적을 달성할 수 있었다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0097] (실시예 10)

[0098] 태핑 온도를 1050 °C 로 한 것 이외에는 실시예 4 와 동일하게 주조한 원통형 주물을, 가압력 1500 kg/cm², 온도 800 °C, 유지 시간 3 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 3.1 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 0.2 개이고, 0.3 개/cm³ 이하를 만족하였다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 2 회였다. 이것에 의해, 본원의 목적을 달성할 수 있었다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0099] (비교예 7)

[0100] 용해 온도를 1180 °C 까지 높게 하고, 그대로 태핑한 것 이외에는, 실시예 4 와 동일하게 주조한 원통형 주물을, 가압력 1500 kg/cm², 온도 750 °C, 유지 시간 3 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 4.3 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 0.5 개였다.

[0101] 실시예 4 와는 상이한 용해, 태핑 온도 (고온) 에서 처리한 것이지만, 포어수가 증가하였다. 이 결과를

동일하게 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 28 회이고, 이상 방전이 많은 결과가 되었다.

- [0102] (비교예 8)
- [0103] 태핑 온도를 1200 °C 로 한 것 이외에는, 실시예 4 와 동일하게 주조한 원통형 주물을, 가압력 1500 kg/cm², 온도 750 °C, 유지 시간 3 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 5.4 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 0.7 개였다.
- [0104] 실시예 4 와는 상이한 태핑 온도 (고온) 에서 처리한 것이지만, 포어수가 증가하였다. 이 결과를 동일하게 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 49 회이고, 이상 방전이 많은 결과가 되었다.
- [0105] (실시예 11)
- [0106] 첨가 원소인 Ga (순도 : 4 N) 를 Ga 농도가 35 at% 의 조성비가 되도록 조정하고, 실시예 1 과 동일하게 원료를 완전히 용해하였다.
- [0107] 원료가 완전히 용해된 후, 챔버 내부에 아르곤 가스를 도입하고, 용탕 온도를 910 °C 가 될 때까지 낮추고, 용탕 온도가 안정된 시점에서 태핑을 개시하였다. 태핑 방법, 주형의 치수는 실시예 1 과 동일하다.
- [0108] 주조한 원통형물을 가압력 1500 kg/cm², 온도 750 °C, 유지 시간 2 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 1.5 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 0.2 개이고, 0.2 개/cm³ 이하를 만족하였다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 2 회였다. 이것에 의해, 본원의 목적을 달성할 수 있었다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0109] (비교예 9)
- [0110] 실시예 11 과 동일하게 주조한 원통형 주물을, 가압력 1500 kg/cm², 온도 650 °C, 유지 시간 3 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 1.5 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 0.6 개였다.
- [0111] 실시예 11 과는 상이한 HIP 조건 (저온) 에서 처리한 것이지만, 포어수가 증가하였다. 이 결과를 동일하게 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 40 회이고, 이상 방전이 많은 결과가 되었다.
- [0112] (실시예 12)
- [0113] 실시예 11 과 동일하게 주조한 원통형 주물을, 가압력 1500 kg/cm², 온도 750 °C, 유지 시간 5 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 1.5 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 전무 (0) 하고, 0.3 개/cm³ 이하를 만족하였다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 0 회였다. 이것에 의해, 본원의 목적을 달성할 수 있었다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0114] (실시예 13)
- [0115] 진공도를 5×10^{-2} torr 로 한 것 이외에는, 실시예 11 과 동일하게 주조한 원통형 주물을, 가압력 1500 kg/cm², 온도 750 °C, 유지 시간 3 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 3.3 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 0.3 개이고, 0.3 개/cm³ 이하를 만족하였다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 3 회였다. 이것에 의해, 본원의 목적을 달성할 수 있었다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0116] (비교예 10)
- [0117] 진공도를 5×10^{-1} torr 로 한 것 이외에는, 실시예 11 과 동일하게 주조한 원통형 주물을, 가압력 1500 kg/cm², 온도 750 °C, 유지 시간 3 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 4.2 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 0.4 개였다.

- [0118] 실시예 11 과는 상이한 진공도 (저진공) 로 처리한 것이지만, 포어수가 증가하였다. 이 결과를 동일하게 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 11 회이고, 이상 방전이 많은 결과가 되었다.
- [0119] (실시예 14)
- [0120] 태핑 온도를 1040 °C 로 한 것 이외에는, 실시예 11 과 동일하게 주조한 원통형 주물을, 가압력 1500 kg/cm², 온도 750 °C, 유지 시간 2 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 2.9 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 0.1 개이고, 0.3 개/cm³ 이하를 만족하였다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 2 회였다. 이것에 의해, 본원의 목적을 달성할 수 있었다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0121] (비교예 11)
- [0122] 실시예 14 와 동일하게 주조한 원통형 주물을, 가압력 1500 kg/cm², 온도 600 °C, 유지 시간 3 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 2.9 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 1.0 개였다.
- [0123] 실시예 11 과는 상이한 HIP 조건 (저온) 에서 처리한 것이지만, 포어수가 증가하였다. 이 결과를 동일하게 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 72 회이고, 이상 방전이 많은 결과가 되었다.
- [0124] (실시예 15)
- [0125] 진공도를 5×10^{-4} torr 로 한 것 이외에는, 실시예 11 과 동일하게 주조한 원통형 주물을, 가압력 1500 kg/cm², 온도 750 °C, 유지 시간 3 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 2.4 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 전무 (0) 하고, 0.3 개/cm³ 이하를 만족하였다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 1 회였다. 이것에 의해, 본원의 목적을 달성할 수 있었다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0126] (비교예 12)
- [0127] 진공도를 5×10^{-1} torr 로 한 것 이외에는, 실시예 14 와 동일하게 주조한 원통형 주물을, 가압력 1500 kg/cm², 온도 750 °C, 유지 시간 3 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 4.3 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 0.5 개였다.
- [0128] 실시예 14 와는 상이한 진공도 (저진공) 로 처리한 것이지만, 포어수가 증가하였다. 이 결과를 동일하게 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 34 회이고, 이상 방전이 많은 결과가 되었다.
- [0129] (실시예 16)
- [0130] 태핑 온도를 1050 °C 로 한 것 이외에는, 실시예 11 과 동일하게 주조한 원통형 주물을, 가압력 1500 kg/cm², 온도 750 °C, 유지 시간 6 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 3.1 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 0.2 개이고, 0.3 개/cm³ 이하를 만족하였다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 2 회였다. 이것에 의해, 본원의 목적을 달성할 수 있었다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0131] (실시예 17)
- [0132] 태핑 온도를 1100 °C 로 한 것 이외에는, 실시예 11 과 동일하게 주조한 원통형 주물을, 가압력 1500 kg/cm², 온도 750 °C, 유지 시간 3 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 3.5 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 0.3 개이고, 0.3 개/cm³ 이하를 만족하였다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 4 회였다. 이것에 의해, 본원의 목적을 달성할 수 있었다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다.

다.

[0133] (비교예 13)

[0134] 태핑 온도를 1200 °C 로 한 것 이외에는, 실시예 14 와 동일하게 주조한 원통형 주물을, 가압력 1500 kg/cm², 온도 750 °C, 유지 시간 3 시간으로, HIP 처리를 실시하였다. 주물에 존재하는 50 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 5.5 개이고, HIP 후의 포어의 개수는, 단위 cm³ 당 1.2 개였다.

[0135] 실시예 14 와는 상이한 태핑 온도 (고온) 에서 처리한 것이지만, 포어수가 증가하였다. 이 결과를 동일하게 표 1 에 나타낸다. 실시예 1 과 동일한 조건에서 스퍼터한 결과, 이상 방전수는 84 회이고, 이상 방전이 많은 결과가 되었다.

산업상 이용가능성

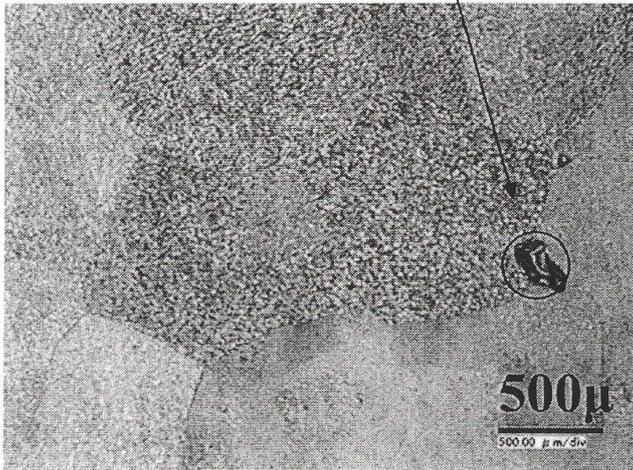
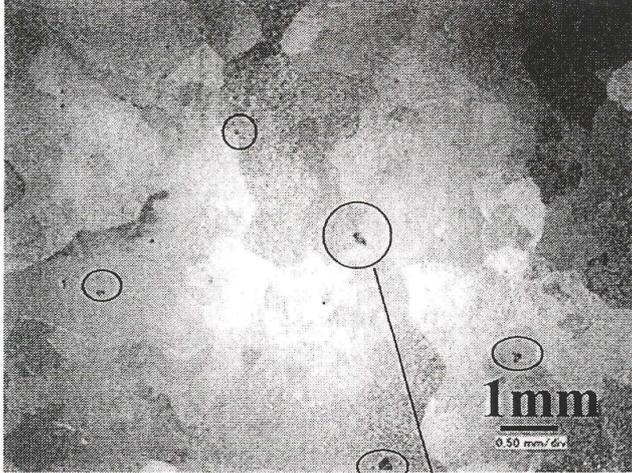
[0136] 본 발명에 의하면, Ga 농도가 25 at% ~ 35 at% 의 범위의 CuGa 합금에 있어서도, 균열이 발생하지 않고, 포어 (공공 또는 공극) 를 저감시킨 타깃을 제공할 수 있는 우수한 효과를 갖는다. 또, 소결체 타깃에 비해 가스 성분을 감소할 수 있다는 큰 이점이 있다. 이와 같이 가스 성분이 적고, 포어의 발생이 적은 구조 조직을 갖는 Cu-Ga 합금 타깃을 사용하여 스퍼터링함으로써, 이상 방전 및 파티클의 발생이 적고, 균질한 Cu-Ga 계 합금막을 얻는 것이 가능하고, 또한 Cu-Ga 합금 타깃의 제조 비용을 크게 저감시킬 수 있는 효과를 갖는다.

[0137] 이러한 스퍼터막으로부터 광흡수층 및 CIGS 계 태양 전지를 제조할 수 있기 때문에, CIGS 태양 전지의 변환 효율 저하 억제를 위한 태양 전지에 유용하다.

도면

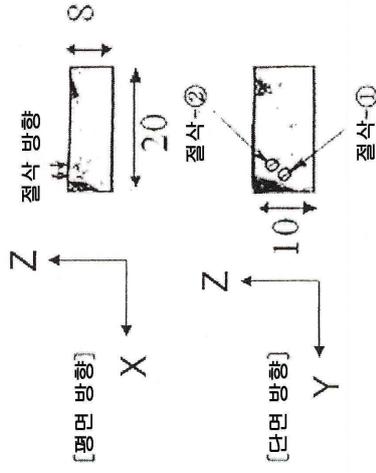
도면1

100~500 μ 사이즈의 포어가 존재한다.

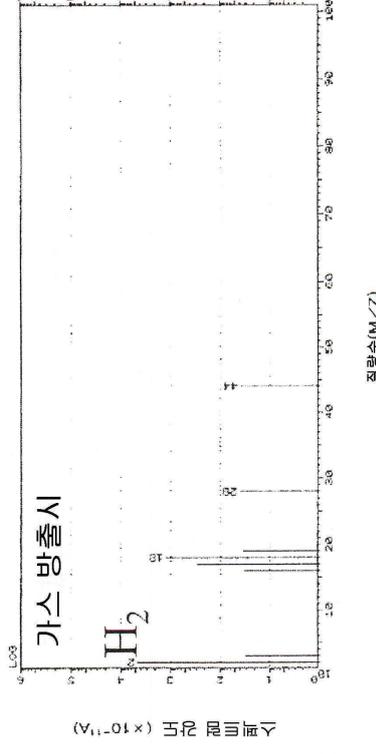
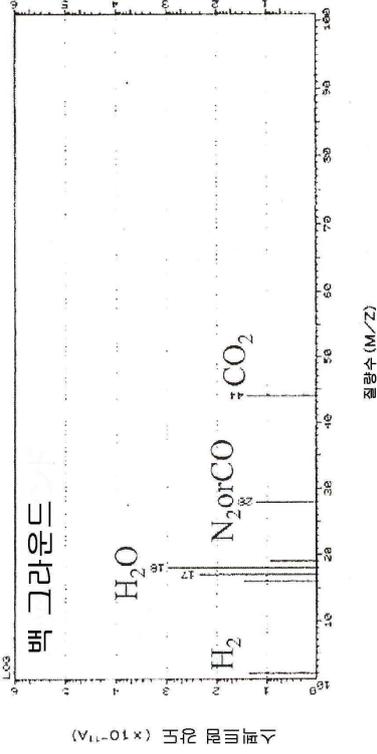


도면2

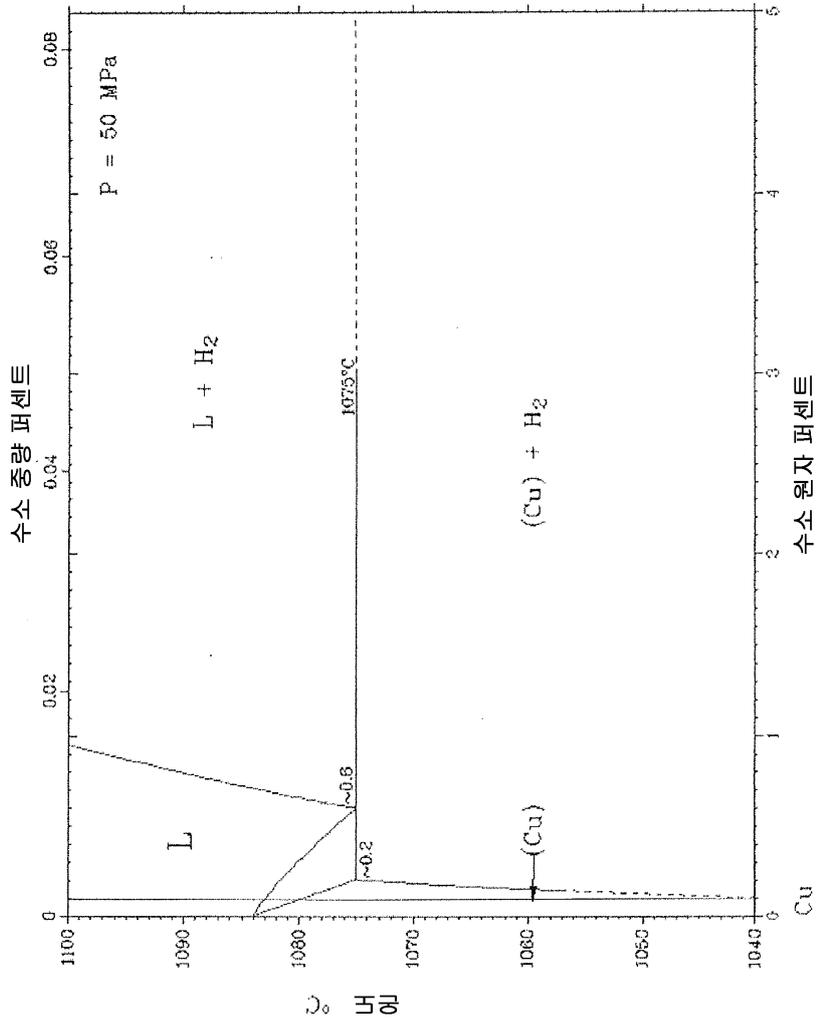
블로우 홀 내 가스 분석 장치
 (의뢰처 : 닛테츠 테크노리서치)
 질량 분석계 : 아네르바 제조
 사중극 질량 분석계



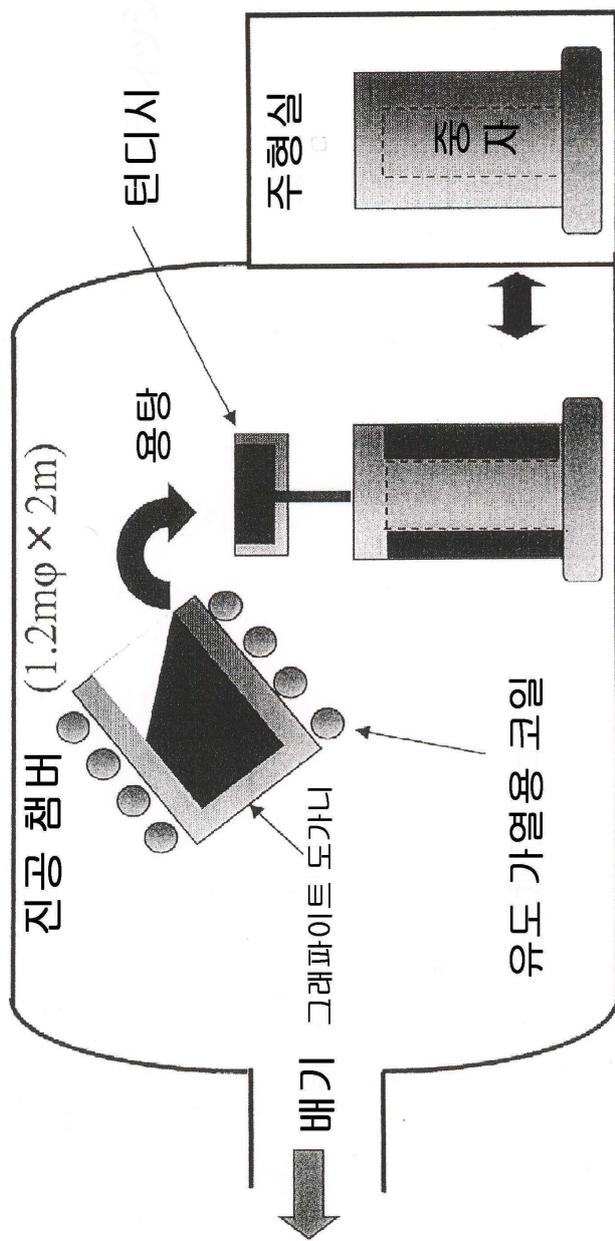
X 선 투과 모식도와 측정 위치
 (샘플 사이즈 8 × 20 × 10 mm)



도면3



도면4



도면5

