

(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
2015年2月5日(05.02.2015)



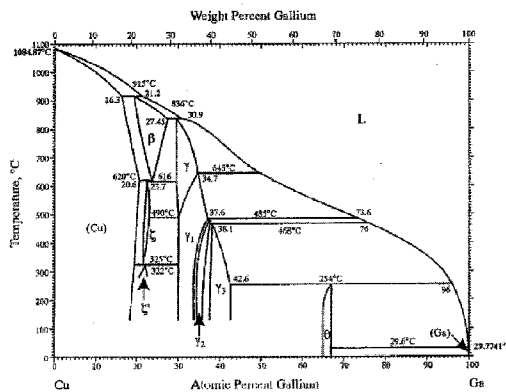
(10) 国際公開番号
WO 2015/016153 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) C22C 1/05 (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01) C22C 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/069735
- (22) 国際出願日: 2014年7月25日(25.07.2014)
- (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 2013-160134 2013年8月1日(01.08.2013) JP
- (71) 出願人: 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: 吉田 勇気(YOSHIDA Yuuki); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 石山 宏一(ISHIYAMA Kouichi); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 森 暁(MORI Satoru); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, BN, 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, IR, IS, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: CU-GA ALLOY SPUTTERING TARGET, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: Cu-Ga合金スパッタリングターゲット及びその製造方法



Phase	Composition, at.% Ga
(Cu)	0 to 20.6
β	19.3 to 27.45
ζ	26.5 to 22.5
ζ'	21.0 to 22.4
γ	25.5 to 34.7
γ ₁	25.8 to 37.6
γ ₂	33.9 to 37.7
γ ₃	37.5 to 42.6
θ	64.6 to 66.7
(Ga)	100

P.R. Subramanian and D.E. P.R. Subramanian, D.J. Cha OH, 174-184 (1994)

(57) Abstract: The present invention provides the following: a sputtering target of a Cu-Ga sintered body, in which the content of oxygen can be further reduced and abnormal discharge can be suppressed; and a method for producing same. This sputtering target consists of a sintered body which has a structure in which a Na compound phase is dispersed in a matrix having a Cu-Ga alloy γ phase and a ζ phase, contains not less than 20 atom % but less than 30 atom % of Ga and contains 0.05-10 atom % of Na, with the Na being contained in the form of at least one of NaF, Na₂S, Na₂Se and Na₃AlF₆, with the remainder consisting of Cu and unavoidable impurities (including elements other than Na in the Na compound), and in which a diffraction peak attributable to the Cu-Ga alloy γ phase and a diffraction peak attributable to the ζ phase are observed in X-ray diffraction measurements. The average particle diameter of the γ phase is 100 μm or less and the average particle diameter of the Na compound phase is 8.5 μm or less.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2015/016153 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、酸素含有量をさらに低減可能であると共に異常放電を抑制可能なCu-Ga焼成体の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。本発明のスパッタリングターゲットは、Cu-Ga合金の γ 相及び ζ 相を有する素地中に、Na化合物相が分散した組織を有し、20原子%以上30原子%未満のGaを含有し、Na:0.05~10原子%を含有し、NaがNaF、Na₂S、Na₂Se、Na₃AlF₆のうち少なくとも1種の状態で含有され、残部がCu及び不可避不純物(Na化合物におけるNa以外の元素を含む)からなる成分組成を有し、X線回折によりCuGaの γ 相に帰属する回折ピークと ζ 相に帰属する回折ピークとが観察される焼成体からなり、前記 γ 相の平均粒径が100 μ m以下であり、前記Na化合物相の平均粒径が、8.5 μ m以下である。

明 細 書

発明の名称：

Cu-Ga合金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、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。）を形成するときに使用するCu-Ga合金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。

本願は、2013年8月1日に、日本に出願された特願2013-160134号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

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] 上記光吸収層の形成方法として、例えば、多元蒸着法により成膜する方法が知られている。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が得られるが、点源からの蒸着のため、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、スパッタリング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] スパッタリング法により上記光吸収層を形成する方法としては、先ず、Inターゲットを使用してスパッタによりIn膜を成膜し、このIn膜上に、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リングすることにより、Cu-Ga二元系合金膜を成膜し、次いで、得られたIn膜及び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（セレン化法）が採用されている。

[0005] さらに、以上の技術を背景に、前記Cu-Ga合金膜及びIn膜の積層ブリカーサ膜を、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（段階的）に変化させることで、開放電圧の大きい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、Cu-Ga合金スパッタリングターゲット中のGa含有量は、1～40原子%とすることが提案されている（特許文献1）。

[0006] このようなCu-Ga合金層を形成するためのCu-Ga合金スパッタリングターゲットとして、水アトマイズ装置で作製したCu-Ga混合微粉をホットプレスにより焼結させたCu-Ga合金焼成体スパッタリングターゲットが提案されている（特許文献2）。このCu-Ga合金焼成体スパッタリングターゲットは、単一組成からなり、Cu-Ga合金のX線回折で得られたグラフにおける主ピーク（ γ 相：Cu₉Ga₄相）以外のピーク強度が、主ピークに対して5%以下であり、その平均結晶粒径が、5～30 μ mとなっている。また、このターゲットでは、酸素含有量が350～400ppmのものが得られている。

[0007] 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、アルカリ性ガラス基板からの拡散により光吸収層にNaを添加することが有効とされている（非特許文献1）。しかしながら、アルカリ性ガラスに代えてポリマーフィルムなどを基材とするフレキシブルCIGS太陽電池の場合、アルカリ性ガラス基板がないためNaの供給源を失ってしまう不都合がある。

[0008] 上記Naの添加については、ソーダライムガラスをMo電極層と基板との間に成膜する方法が提案されている（非特許文献1）。しかし、この非特許文献のようにソーダライムガラスを成膜する場合、製造プロセスが増え、生

産性が低下してしまう。

そこで、特許文献3に示されているように、Cu-In-Ga(以下、CIGと称する)プリカーサ膜にナトリウム化合物を添加し、光吸収層へのNa供給を確保する技術が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：日本国特開平10-135495号公報
特許文献2：国際公開第2011/010529号公報
特許文献3：米国特許第7935558号明細書

非特許文献

- [0010] 非特許文献1：石塚 他、「カルコパライト系薄膜太陽電池の開発の現状と将来展望」、Journal of the Vacuum Society of Japan, Vol53, 2010 p.25

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 上述した従来の技術には、以下に示す課題が残されている。

上記特許文献2に記載の技術では、ホットプレスにより、Cu-Ga合金スパッタリングターゲットの作製を行うことで、酸素含有量が低減されるとともに、スパッタリング時の異常放電が少なくなるが、CIGS薄膜型太陽電池の製造の観点からは、より酸素含有量の少ないスパッタリングターゲットが要望されている。また、特許文献2に開示されているように、溶解法により作製したスパッタリングターゲットでは、酸素含有量を40~50ppmに大幅に低減できる反面、平均粒径が830~1100 μ mと非常に大きくなり、異常放電が増大する不都合がある。

- [0012] また、上記特許文献3に開示された製造方法によってスパッタリングターゲットを製造する場合、金属素地のCIGスパッタリングターゲットに非導電性のナトリウム化合物を適切に混入できず、スパッタリング時に異常放電が発生しやすく、安定した成膜が困難であるという問題があった。

[0013] 本発明は、上述した課題に鑑みてなされたものであって、Cu-Ga焼成体のスパッタリングターゲットに関して、酸素含有量をさらに低減可能であると共に、高濃度のNaを含有しつつも、異常放電を抑制したCu-Ga焼成体の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

[0014] 本発明では、上述した課題を解決するために以下の態様を有する。

(1) Cu-Ga合金の γ 相及び δ 相を有する素地中に、Na化合物相が分散した組織を有し、Ga:20~30原子%、Na:0.05~10原子%を含有し、残部がCu及び不可避不純物(Na化合物におけるNa以外の元素を含む)からなる成分組成を有する焼成体であって、前記 γ 相の平均粒径が、30~100 μm であり、前記Na化合物相の平均粒径が、8.5 μm 以下であることを特徴とするCu-Ga合金スパッタリングターゲット。

(2) 前記Na化合物相の最大粒径が20 μm 以下であることを特徴とする前記(1)記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲット。

(3) 前記 δ 相に帰属するX線回折の主ピーク強度が、前記 γ 相に帰属するX線回折の主ピーク強度の5%以上であることを特徴とする前記(1)又は(2)のCu-Ga合金スパッタリングターゲット。

(4) 前記Na化合物相が、NaF、Na₂S、Na₂Se及びNa₃AlF₆の少なくとも1種以上からなることを特徴とする前記(1)~(3)のいずれかに記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲット。

(5) 前記焼成体の酸素含有量が、200質量ppm以下であることを特徴とする前記(1)~(4)のいずれかに記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲット。

(6) 純Cu粉末、Cu-Ga合金粉末及びNa化合物との混合粉末からなる成形体を、還元性雰囲気中で加熱して常圧焼結する工程を有することを特徴とする前記(1)~(5)のいずれかに記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲットの製造方法。

- [0015] なお、本発明における前記 γ 相と δ 相とは、図1に示されるCu-Ga合金に係る状態図における γ 相（化学式： Cu_9Ga_4 ）と δ 相（化学式： Cu_3Ga ）とにそれぞれ対応している。
- [0016] 一方、上記特許文献3に開示されたスパッタリングターゲットの製造方法においては、Cu-Ga合金に、Naを添加していた。これに対して、本発明では、Cu-Ga合金に、Na単体ではなく、Naを化合物の状態で作成するとともに、Na化合物相の粗大化を抑制すること、スパッタリングターゲット中の酸素含有量を制限すること、また、スパッタリングターゲット中の γ 相の平均粒径を最適化することにより、Naを含有しつつも異常放電を抑制したスパッタリングターゲットを実現した。
- [0017] なお、Na化合物の状態に含まれるNa含有量を上記範囲内に設定した理由は、Na含有量が10原子%を超えると、十分な焼結密度を確保することができなくなると同時に、スパッタリング時の異常放電が増加するためである。一方、Na含有量が0.05原子%より少ないと、膜中のNa含有量が不足し、目的とするNa添加を達成できない。
- [0018] 本発明に係るCu-Ga合金スパッタリングターゲットの焼成体は、 γ 相と δ 相とが共存する金属素地であって、この素地中における γ 相の平均粒径が、30～100 μm であり、その素地中に、Na化合物相が分散した組織を有し、前記Na化合物相の平均粒径が8.5 μm 以下であることが特徴である。スパッタリングターゲットの製造コストと得られる効果とを考慮すると、好ましい前記Na化合物相の平均粒径の下限値は5.0 μm であるが、これに限定されることはない。ここでの平均粒径とは、投影面積円相当径である。
- [0019] Na化合物を含有するスパッタリングターゲットは、絶縁体であるNa化合物を含有するため、Na化合物相の分散が適正でないと、スパッタリング時に異常放電が発生しやすい。本発明者らは、Na化合物の平均粒径が8.5 μm 以下になると、Na化合物による異常放電が大幅に低減されることを見出した。

[0020] 本発明のスputタリングターゲットでは、上記のようにNa化合物相の平均粒径を最適化することで、スputタリングでの高速成膜を可能にした。即ち、本発明のスputタリングターゲットでは、上記の各Na化合物相の平均粒径を8.5 μm 以下にすることで、Na化合物による異常放電が抑制され安定したスputタリングが可能になる。なお、スputタリングターゲット中に分散したNa化合物相の大きさは、できるだけ小さいことが好ましく、その大きさを、平均粒径：8.5 μm 以下としたが、最大粒径についても、20 μm 以下とすることが好ましい。スputタリングターゲットの製造コストと得られる効果とを考慮すると、好ましい最少粒径は0.5 μm であるが、これに限定されることはない。

[0021] また、本発明に係るCu-Ga合金スputタリングターゲットは、酸素含有量が200質量ppm以下であることが好ましい。

[0022] Na化合物を添加したCu-Ga合金スputタリングターゲット中に酸素が存在すると、酸素とNa化合物とが反応し、吸湿性の高いNaOが形成される可能性がある。特に、酸素含有量が200質量ppmを超えると、スputタリングターゲットに異常放電が発生する可能性が高いため、酸素含有量を200質量ppm以下とした。スputタリングターゲットの製造コストと得られる効果とを考慮すると、好ましい上記酸素含有量の下限值は50質量ppmであるが、これに限定されることはない。

[0023] さらに、本発明に係るCu-Ga合金スputタリングターゲットでは、金属素地中の γ 相の平均粒径が30~100 μm であるので、上記のNa化合物を含有していても、粗大なNa化合物相が生成されない。なお、 γ 相の平均粒径が100 μm を超えると、Na化合物相が粗大化しやすくなり、好ましくない。また、 γ 相の平均粒径が30 μm 未満であると、酸素含有量が200質量ppmを超えやすくなり、好ましくない。

[0024] 以上の様に、本発明のCu-Ga合金スputタリングターゲットでは、金属素地中に、 γ 相と ζ 相とが共存し、その γ 相の平均粒径が30~100 μm であり、平均粒径が8.5 μm 以下のNa化合物相が微細に分散し、さら

には、酸素含有量が200質量ppm以下であるので、酸素含有量が低くかつ粒径が小さいため、異常放電が大幅に低減される。

[0025] なお、Gaの含有量を20原子%以上とした理由は、20原子%未満であると、 γ 相の平均粒径が減少し、酸素含有量が増加しやすくなるためである。また、Gaの含有量を30原子%以下とした理由は、30原子%を超えると、 ζ 相の存在割合が減少し、 γ 相の平均粒径が増大して、粗大なNa化合物相が生成されやすくなるためである。また、Na化合物には、NaF、 Na_2S 、 Na_2Se 及び Na_3AlF_6 の少なくとも1種以上を用いることができる。ここで、Na化合物におけるNa以外の元素F、S、Se及びAlについては、ターゲット組成における不純物として扱い、不可避不純物に含めた。

[0026] 一方、本発明に係るCu-Ga合金スパッタリングターゲットの製造方法は、上記した本発明に係るCu-Ga合金スパッタリングターゲットを製造する方法であって、純Cu粉末、Cu-Ga合金粉末及びNa化合物を混合した混合粉末からなる成形体を、還元性雰囲気中で加熱して常圧焼結する工程を有していることを特徴とする。

即ち、このスパッタリングターゲットの製造方法では、純Cu粉末、Cu-Ga合金粉末及びNa化合物との混合粉末からなる成形体を、還元性雰囲気中で加熱して常圧焼結するので、焼成中にそれぞれの原料粉から相互拡散が起こり、焼成体中に金属相として、 γ 相と ζ 相が出現し、Cu-Ga合金の γ 相に帰属するX線回折ピークと ζ 相に帰属するX線回折ピークとが観察される焼成体が、非常に少ない酸素含有量で得られる。

[0027] なお、塑性変形し易い純Cu粉末を原料に用いることで、成形体とする際に、形状保持が容易になる。また、純Cu粉末は室温大気中で酸化されるが、還元性雰囲気中での加熱で容易に還元されるため、酸素含有量を増加させる原因にはならない。さらに、50原子%GaのCu-Ga合金粉末を使用することで、焼結時に液相が発生し、高密度な焼成体得られる。

発明の効果

[0028] 本発明によれば、以下の効果を奏する。

即ち、本発明に係るCu-Ga合金スパッタリングターゲット及びその製造方法によれば、 ζ 相に帰属するX線回折ピークの主ピーク強度が、 γ 相に帰属するX線回折ピークの主ピーク強度の5%以上であって、焼成体中には γ 相と ζ 相とが共存するとともに、 γ 相の平均粒径が30~100 μm と小さく、焼成体中において、Na化合物相が、平均粒径：8.5 μm 以下で分散し、しかも、酸素含有量が200質量ppm以下であるので、酸素含有量が低くかつ粒径が小さいため、異常放電が大幅に低減されると共に、スパッタリングで得られるプリカーサ膜中の酸素量の増大が抑制される。

したがって、本発明のスパッタリングターゲットを用いたスパッタリング法によりCIGS薄膜型太陽電池の光吸収層を成膜することで、光吸収層中の光電変換効率の向上に寄与することができ、発電効率の高い太陽電池の製造が可能となる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]Cu-Ga合金系状態図を示している。

[図2]Gaを22.9原子%含有する実施例2のスパッタリングターゲットについて、X線回折により測定した回折ピークを示すグラフである。

[図3]Gaを29.1原子%含有する実施例4のスパッタリングターゲットについて、X線回折により測定した回折ピークを示すグラフである。

[図4]Gaを30.4原子%含有する比較例4のスパッタリングターゲットについて、X線回折により測定した回折ピークを示すグラフである。

[図5]Gaを22.9原子%含有する実施例2のスパッタリングターゲットについて、電子線マイクロアナライザ（EPMA）により取得した組成像（COMPO像）である。

[図6]Gaを22.9原子%含有する実施例2のスパッタリングターゲットについて、EPMAにより取得したGaの元素分布マッピング像である。

[図7]Gaを22.9原子%含有する実施例2のスパッタリングターゲットについて、EPMAにより取得したNaの元素分布マッピング像である。

発明を実施するための形態

[0030] 以下、本発明に係るCu-Ga合金スパッタリングターゲット及びその製造方法の実施形態について説明する。

[0031] 本実施形態のスパッタリングターゲットは、Ga：20～30原子%、Na：0.05～10原子%を含有し、残部がCu及び不可避不純物（Na化合物におけるNa以外の元素を含む）からなる成分組成を有する焼成体からなり、この焼成体の金属素地には、Cu-Ga合金の γ 相（Cu₉Ga₄相）及び δ 相（Cu₃Ga相）がともに存在し、Na化合物相が分散した組織を有し、前記 γ 相の平均粒径が、30～100 μ mであり、前記Na化合物相の平均粒径が、8.5 μ m以下であって、その最大粒径が20 μ m以下である。さらには、焼成体の酸素含有量は、200質量ppm以下である。

[0032] また、このスパッタリングターゲットは、焼成体に対して相対的にGaが多く含有されている γ 相（Ga-rich領域：Cu₉Ga₄相）が分散した結晶組織を有している。上記Ga-rich領域は、例えば、図5に示すように、EPMAによるCOMPO像において白く観察される領域である。

[0033] 上記 γ 相の平均粒径は、スパッタリングターゲットから切り出した試料の表面を鏡面に研磨し、硝酸と純水とからなるエッチング液にてエッチングした後、結晶粒界を判別することができる倍率：50～1000倍の範囲内の光学顕微鏡にて顕微鏡写真を撮り、得られた写真の1辺を11等分する10本の直線を描き、この10本の直線が通過する結晶粒を計数し、下記計算式を用いて求めた。

$$\text{平均粒径} = (\text{写真上の10本の線分の長さを実際の長さに補正した値}) / (\text{10本の線分が通過する結晶粒の数})$$

[0034] 上記Na化合物相の平均粒径は、図7に示されるように、EPMAにより取得したNaの元素分布マッピング像に基づいて測定した。図7の画像においては、白い領域がNaの存在を示しており、Na化合物相の大きさを表している。この白い領域をNa化合物粒子1個として、その占める面積S（ μ m²）を測定して求め、粒径 $D = (S/\pi)^{1/2}$ の式から、当該Na化合物の

粒径Dを求めた。そして、一辺100 μ mの正方形の領域10箇所中に観察されたNa化合物粒子の個数と粒径Dから平均粒径（Dの平均値）と最大粒径（Dの最大値）を算出した。

[0035] また、上記酸素含有量は、JIS Z 2613「金属材料の酸素定量方法通則」に記載された赤外線吸収法で測定した。

[0036] 上記本実施形態のスputタリングターゲットを製造する方法は、純Cu粉末、Cu-Ga合金粉末及びNa化合物との混合粉末からなる成形体を、還元性雰囲気中で加熱して常圧焼結する工程を有している。

この製造方法の一例について詳述すると、まず、マイクロトラックで測定したD50が2~3 μ mの純Cu粉と、D50が20~30 μ mのCu-Ga合金アトマイズ粉末と、D50が10~20 μ mになるように篩分したNa化合物とを、目標組成となるように秤量し、ヘンシェルミキサーを用いてAr雰囲気中で混合して混合粉末とする。なお、このCu-Ga合金アトマイズ粉末は、Gaの濃度が50原子%となるようにガスアトマイズ装置内で溶解し、Arガスでアトマイズすることによって製造される。

[0037] 次に、得られた混合粉末を、500~2000kgf/cm²の成型圧で圧粉体（成形体）とする。この圧粉体を炉中に配し、10~100L/minで還元性ガスを流しつつ、700~1000 $^{\circ}$ Cの焼成温度まで10 $^{\circ}$ C/minで加熱し、5時間保持する。この後、炉内を自然冷却し、得られた焼成体の表面部と外周部とを旋盤加工して、直径50mm、厚み6mmのスputタリングターゲットを作製する。

[0038] 次に、加工後のスputタリングターゲットを、Cu製のバックングプレートにボンディングし、スputタリングに供する。

[0039] このように作製したCu-Ga合金スputタリングターゲットは、Arガスをスputタガスとして直流（DC）マグネトロンスputタ装置に供される。

[0040] この本実施形態のCu-Ga合金スputタリングターゲットでは、 δ 相に帰属するX線回折ピークの主ピーク強度が、 γ 相に帰属するX線回折ピーク

の主ピーク強度の5%以上であり、酸素含有量が200質量ppm以下であり、Cu-Ga合金の γ 相の平均粒径が100 μm 以下であるので、Na化合物相が平均粒径：8.5 μm 以下で分散し、さらには、その最大粒径が20 μm 以下に抑えられているので、異常放電が大幅に低減される。

また、酸素含有量を大幅に低減したことにより、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し、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。

[0041] 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、純Cu粉末とCu-Ga合金粉末とNa化合物との混合粉末からなる成形体を、還元性雰囲気中で加熱して常圧焼結するので、焼成中にそれぞれの原料粉から相互拡散が起こり γ 相と ζ 相とが出現し、CuGaの γ 相に帰属するX線回折ピークと ζ 相に帰属するX線回折ピークとが観察される焼成体が、非常に少ない酸素含有量で得られる。

[0042] γ 相と ζ 相との2相が共存する理由は、焼成の際に、Cu-Ga合金粉末からGa-richの液相が出現し、いわゆる液相焼結となることで粒子の再配列が容易に起こり、常圧の粉末焼結でありながら高密度焼成体が得られ、その焼成体が冷却される過程において620 $^{\circ}\text{C}$ 付近で γ 相と ζ 相とに分離するためである。図1に示されたCu-Ga系状態図（出典、Desk Handbook : Phase Diagrams for Binary Alloys (ASM International)）によると、この相分離はGaの原子比率が30%未満の場合に必ず起こると予想される。2相共存の利点は、 ζ 相の存在によって γ 相の結晶粒の粗大化が抑制され、ターゲット組織の平均粒径が小さくなり、スパッタリング時の異常放電が起こり難くなることである。

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] 先ず、Gaの濃度が50原子%のCu-Ga合金アトマイズ粉末（表中のCuGa粉）と、Cu粉末と、Na化合物（NaF、Na₂S、Na₂Se、

Na_3AlF_6) とを、表 1 に示される重量比率になるように配合し、実施例 1 ~ 11 の混合粉末とした。次に、得られた混合粉末を、 $1500 \text{ kg f} / \text{cm}^2$ の成型圧で圧粉体（成形体）とした。さらに、表 2 に示されるように、これらの混合粉末のうち実施例 1 ~ 7 は水素雰囲気中で常圧焼結させ、また、実施例 8、9 は一酸化炭素雰囲気中で常圧焼結させ、さらに実施例 10、11 はアンモニア分解ガス雰囲気中で常圧焼結させた。なお、これらの常圧焼結は、 $50 \text{ L} / \text{min}$ で還元性ガスを流しつつ、 840°C の焼成温度で 5 時間保持して行った。

[0045] 一方、比較例として、Ga の濃度が 50 原子% の Cu-Ga 合金アトマイズ粉末（表中の CuGa 粉）と、Cu 粉末と、Na 化合物を、表 1 に示される重量比率になるように配合し、比較例 1 ~ 5 の混合粉末とした。なお、比較例 3、4 では、Ga の含有量が、本発明の範囲から外れるように、Cu-Ga 合金粉末を配合し、比較例 5 では、Na 化合物を過剰に配合した。次に、得られた混合粉末を、上記実施例と同様に圧粉体（成形体）とした。

[0046] さらに、表 2 に示されるように、これらの粉末のうち比較例 1 は大気雰囲気中で常圧焼結させ、また比較例 2 は真空中でホットプレス法により焼結させた。この際のホットプレス条件は、保持温度 740°C で保持時間 60 min である。さらに、比較例 3 ~ 5 は水素雰囲気中で実施例と同様に常圧焼結させた。

なお、表 2 には、実施例 1 ~ 11 及び比較例 1 ~ 5 のスパッタリングターゲットについて、Ga、Na、Cu に関する組成分析の結果が、「ターゲット組成（原子%）」欄に示されている。このターゲットの組成は、ICP 法（高周波誘導結合プラズマ法）を用いて測定した。

[0047]

[表1]

	原料配合比率 (重量%)					
	Cu	CuGa	NaF	Na ₂ S	Na ₂ Se	Na ₂ AlF ₆
実施例 1	52.4	44.1	3.5	-	-	-
実施例 2	46.0	50.5	-	-	-	3.5
実施例 3	40.0	57.1	1.7	1.2	-	-
実施例 4	39.9	59.4	0.7	-	-	-
実施例 5	45.3	51.8	1.0	-	1.9	-
実施例 6	31.7	62.9	-	2.0	-	3.4
実施例 7	32.6	60.0	7.4	-	-	-
実施例 8	42.7	56.8	-	-	-	0.5
実施例 9	40.2	55.6	0.7	-	-	3.5
実施例 10	46.4	48.6	5.0	-	-	-
実施例 11	43.2	54.3	-	-	0.9	1.6
比較例 1	45.0	52.6	2.4	-	-	-
比較例 2	43.4	55.0	-	-	-	1.6
比較例 3	56.3	40.6	3.1	-	-	-
比較例 4	31.1	65.5	-	-	-	3.4
比較例 5	38.7	51.6	5.8	-	-	3.9

[0048]

[表2]

	焼成 雰囲気	ターゲット組成 (原子%)		
		G a	N a	C u
実施例 1	水素	20.3	5.1	残
実施例 2	水素	22.9	2.8	残
実施例 3	水素	26.7	4.4	残
実施例 4	水素	29.1	1.0	残
実施例 5	水素	24.4	3.5	残
実施例 6	水素	28.0	5.9	残
実施例 7	水素	25.3	9.7	残
実施例 8	一酸化炭素	27.5	0.5	残
実施例 9	一酸化炭素	24.7	4.2	残
実施例 10	アンモニア 分解ガス	21.2	6.8	残
実施例 11	アンモニア 分解ガス	25.6	2.6	残
比較例 1	大気	24.5	3.6	残
比較例 2	真空	25.8	1.3	残
比較例 3	水素	18.3	4.6	残
比較例 4	水素	30.4	2.9	残
比較例 5	水素	21.2	10.5	残

[0049] このように作製した本発明の実施例及び比較例のスputタリングターゲットについて、 γ 相およびNa化合物相の平均粒径と、Na化合物相の最大粒径と、X線回折による分析と、酸素含有量と、異常放電回数とについて調べた結果が表3に示されている。

[0050]

[表3]

	γ 相 平均粒径 (μm)	Na化合物相 平均粒径 (μm)	Na化合物相 最大粒径 (μm)	X線 回折	酸素量 (質量ppm)	異常 放電 (回)
実施例 1	40	3.7	9.3	γ 、 ζ	180	1
実施例 2	50	4.4	9.7	γ 、 ζ	130	0
実施例 3	70	5.9	13.0	γ 、 ζ	110	0
実施例 4	80	5.1	12.2	γ 、 ζ	80	0
実施例 5	60	4.4	11.0	γ 、 ζ	90	0
実施例 6	90	8.3	19.1	γ 、 ζ	70	1
実施例 7	80	7.9	18.2	γ 、 ζ	70	0
実施例 8	80	4.8	10.1	γ 、 ζ	100	0
実施例 9	70	4.4	8.4	γ 、 ζ	80	0
実施例 10	50	7.7	16.2	γ 、 ζ	160	0
実施例 11	80	5.2	12.0	γ 、 ζ	100	0
比較例 1	20	15.0	36.0	γ 、 ζ	400	13
比較例 2	20	18.3	36.6	γ 、 ζ	350	5
比較例 3	10	4.0	7.6	γ 、 ζ	290	6
比較例 4	130	8.9	22.3	γ	60	3
比較例 5	70	10.1	24.2	γ 、 ζ	100	4

[0051] また、X線回折による分析では、 γ 相に帰属する回折ピークと ζ 相に帰属する回折ピークとの両方が観察され、 ζ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度が、 γ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度の5%以上である場合を、表3において「 γ 、 ζ 」と表記し、 ζ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度が、 γ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度の5%未満である場合を

、表3において「 γ 」と表記した。

[0052] この分析に使用した装置及び測定条件を以下に示す。

装置：理学電気社製（R I N T - U l t i m a / P C）

管球：C u

管電圧：4 0 k V

管電流：4 0 m A

走査範囲（ 2θ ）：2 0 ° ~ 1 2 0 °

測定ステップ幅： 2θ で0.02°

スキャンスピード：毎分2°

[0053] また、異常放電については、下記の成膜条件で12時間スパッタを行い、異常放電の回数を測定した。

・電源：パルスDC500W

・全圧：0.4Pa

・スパッタガス：Ar=47.5sccm、O₂=2.5sccm

・ターゲット-基板（TS）距離：70mm

・異常放電回数は、MKSインストルメンツ社製DC電源（型番：RPDG-50A）のアークカウント機能により計測した。

[0054] これらの結果からわかるように、本発明の実施例のスパッタリングターゲットは、いずれも γ 相の平均粒径が40~90 μ mと小さく、X線回折においては γ 相と ζ 相との2相が観察されている。また、これら実施例のスパッタリングターゲットでは、酸素含有量が70~180質量ppmと非常に少なく、かつ、Na化合物相の平均粒径及び最大粒径が小さいため、異常放電回数も、1回以下と大幅に低減されている。

[0055] これらに対して、大気中で常圧焼結した比較例1のスパッタリングターゲットでは、酸素含有量が400質量ppmと高いと共に、異常放電回数が13回と大幅に増加してしまっている。また、Gaが本発明の組成範囲から外れて少ない比較例3のスパッタリングターゲットでは、酸素含有量が290質量ppmと増えていると共に異常放電回数も6回に増えてしまっている。

さらに、Gaが本発明の組成範囲から外れて多い比較例4のスputタリングターゲットでは、ほぼ γ 相の単相になってしまい、異常放電回数も3回に増えてしまっている。

[0056] また、ホットプレス法により焼成された比較例2のスputタリングターゲットでは、酸素含有量が350質量ppmに増大してしまい、異常放電回数も5回に増えてしまっている。

[0057] 次に、Gaの含有量を22.9原子%、29.1原子%、30.4原子%とした本発明の実施例及び比較例を、それぞれ50L/minで水素ガスを流しつつ、840°Cの焼成温度で5時間保持する常圧焼結で作製し、X線回折(XRD)による回折ピークを測定した結果を、図2~図4に示す。

[0058] これらの結果からわかるように、Gaの含有量が22.9原子%、29.1原子%では、CuGaの γ 相(Cu₉Ga₄相)に帰属する回折ピークと ζ 相(Cu₃Ga相)に帰属する回折ピークとが両方観察され、 ζ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度が、 γ 相に帰属する回折ピークの主ピーク強度の5%以上であることから、 γ 相と ζ 相との2相が明確に組織中に形成されていることがわかる。しかしながら、Gaの含有量が30.4原子%になると、 ζ 相に帰属する回折ピークが5%未満になり、組織がほぼ γ 相の単相になってしまっていることがわかる。

[0059] 次に、Gaを22.9原子%含有する実施例2のスputタリングターゲットを、50L/minで水素ガスを流しつつ、840°Cの焼成温度で5時間保持して常圧焼結を行い作製した。得られた組織のEPMAによって観察した組成像(COMPO像)と、Gaの元素マッピング像を、図5及び図6に示す。COMPO像においては、最も白い部分がGaの含有量が焼成体に対して相対的に高い領域を示している。Gaの元素マッピング像は、元画像がカラー像であるが、グレースケールによる白黒画像に変換して記載しており、明度が暗い部分でGa含有量が高い傾向にある。これらの画像からわかるように、本発明の実施例では、焼成体に対して相対的にGaが多く含有されている相(Ga-rich領域)が分散した結晶組織を有している。

[0060] なお、本発明を、スパッタリングターゲットとして利用するためには、面粗さ：1.5 μm 以下、電気抵抗： $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、不純物金属量：0.1原子%以下、抗折強度：150MPa以上であることが好ましい。上記各実施例は、いずれもこれらの条件を満たしたものである。

また、本発明の技術範囲は上記実施形態およ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。

例えば、上記実施形態及び上記実施例のスパッタリングターゲットは、平板状のものであるが、円筒状のスパッタリングターゲットとしても構わない。より具体的には、円盤板形状、短形板形状、多角形板形状、および楕円板形状等の板状、または円筒形状であってもよい。

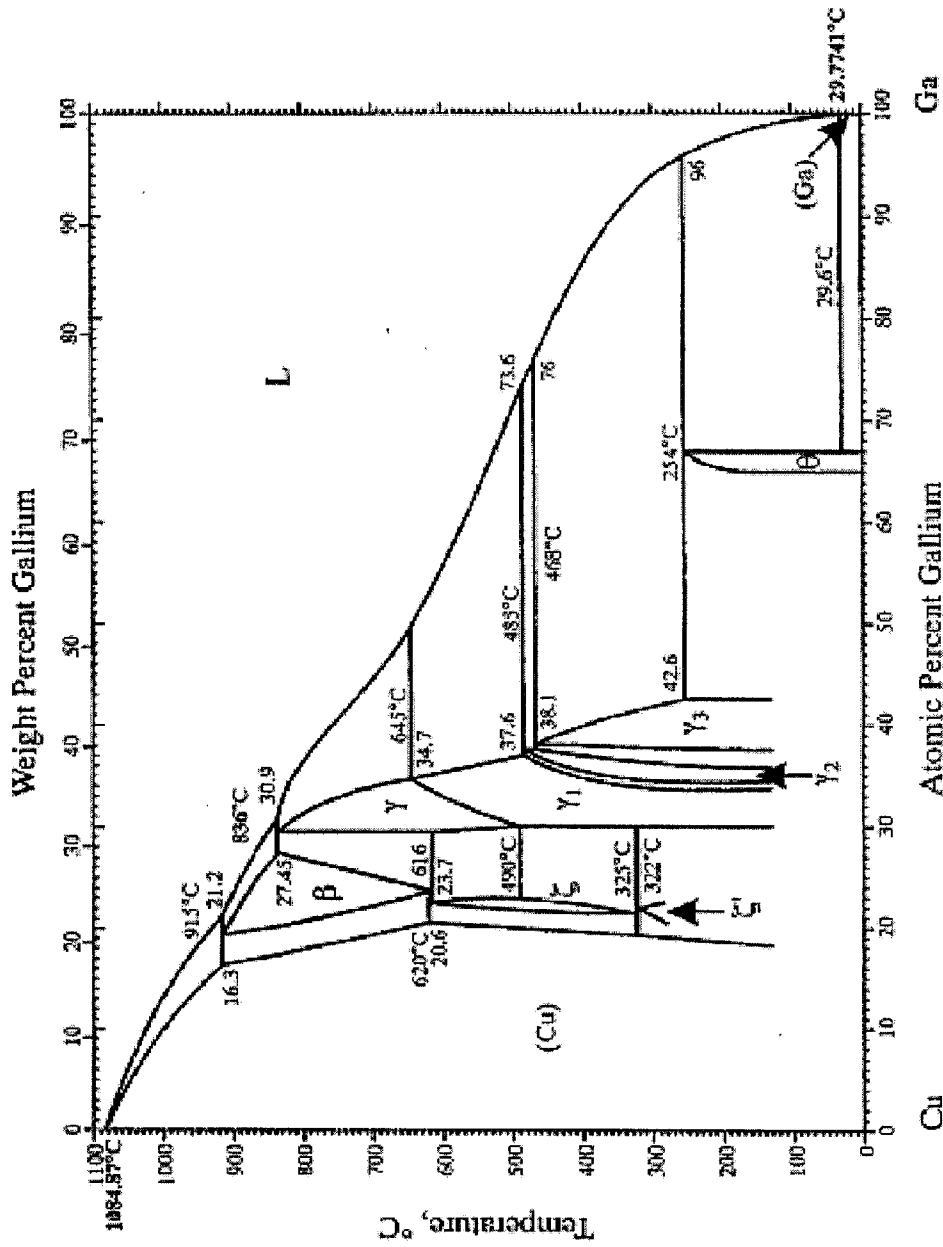
産業上の利用可能性

[0061] 本発明のAg-In合金スパッタリングターゲットを用いてスパッタリングすることにより、安定した成膜を行うことができる。

請求の範囲

- [請求項1] Cu-Ga合金の γ 相及び δ 相を有する素地中に、Na化合物相が分散した組織を有し、Ga：20～30原子%、Na：0.05～1.0原子%を含有し、残部がCu及び不可避不純物（Na化合物におけるNa以外の元素を含む）からなる成分組成を有する焼成体であって、
- 前記 γ 相の平均粒径が、30～100 μm であり、
- 前記Na化合物相の平均粒径が、8.5 μm 以下であることを特徴とするCu-Ga合金スパッタリングターゲット。
- [請求項2] 前記Na化合物相の最大粒径が20 μm 以下であることを特徴とする請求項1に記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲット。
- [請求項3] 前記 δ 相に帰属するX線回折の主ピーク強度が、前記 γ 相に帰属するX線回折の主ピーク強度の5%以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲット。
- [請求項4] 前記Na化合物相は、NaF、Na₂S、Na₂Se及びNa₃AlF₆の少なくとも1種以上からなることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲット。
- [請求項5] 前記焼成体の酸素含有量は、200質量ppm以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲット。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載のCu-Ga合金スパッタリングターゲットを製造する方法であって、
- 純Cu粉末、Cu-Ga合金粉末及びNa化合物との混合粉末からなる成形体を、還元性雰囲気中で加熱して常圧焼結する工程を有することを特徴とするCu-Ga合金スパッタリングターゲットの製造方法。

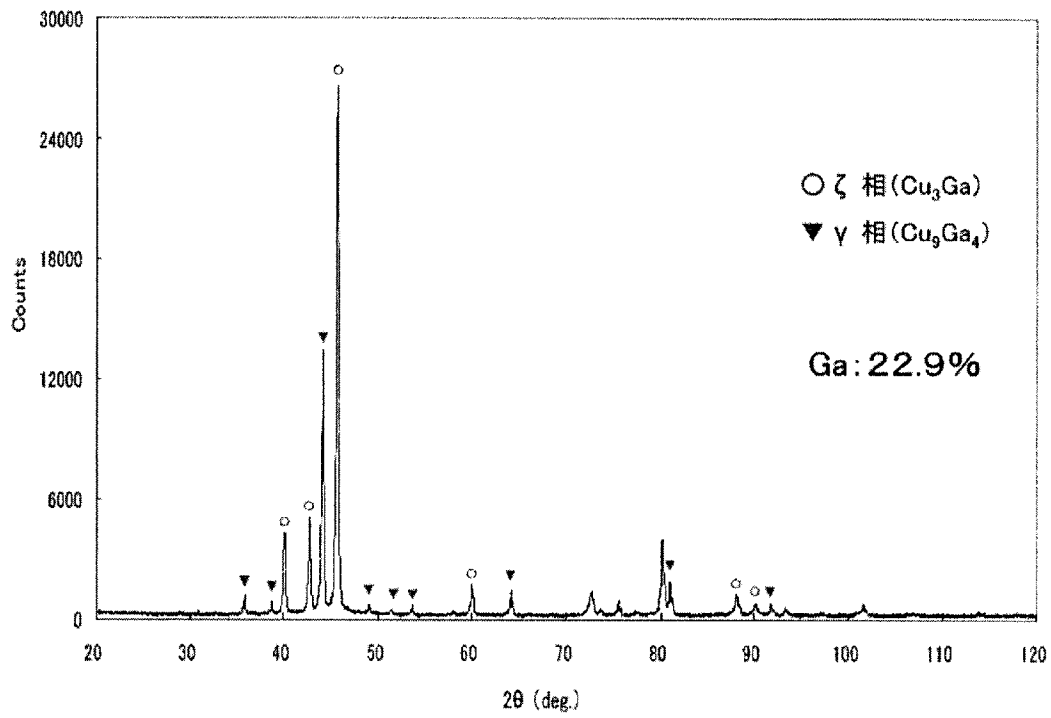
[1]



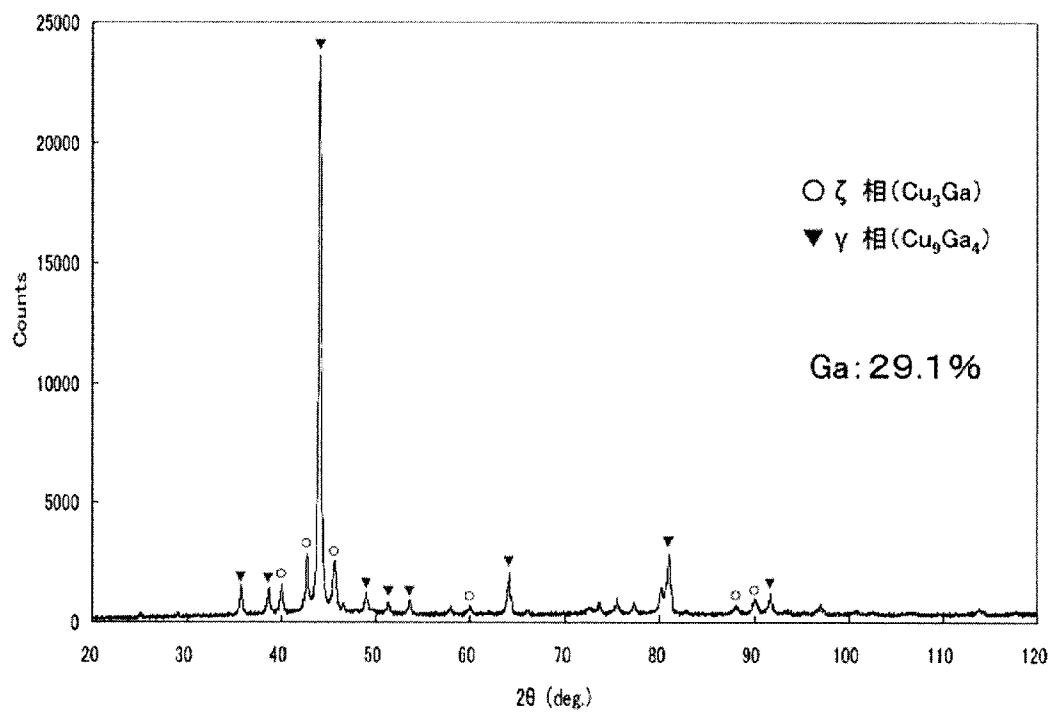
Cu-Ga	
Phase	Composition, at.% Ga
(Cu)	0 to 20.6
β	19.3 to 27.45
ζ	20.5 to 22.5
ζ'	21.0 to 22.4
γ	29.5 to 34.7
γ_1	29.8 to 37.6
γ_2	33.9 to 37.7
γ_3	37.5 to 42.6
θ	64.6 to 66.7
(Ga)	100

P.R. Subramanian and D.E. P.R. Subramanian, D.J. Cha OH, 174-184 (1994)

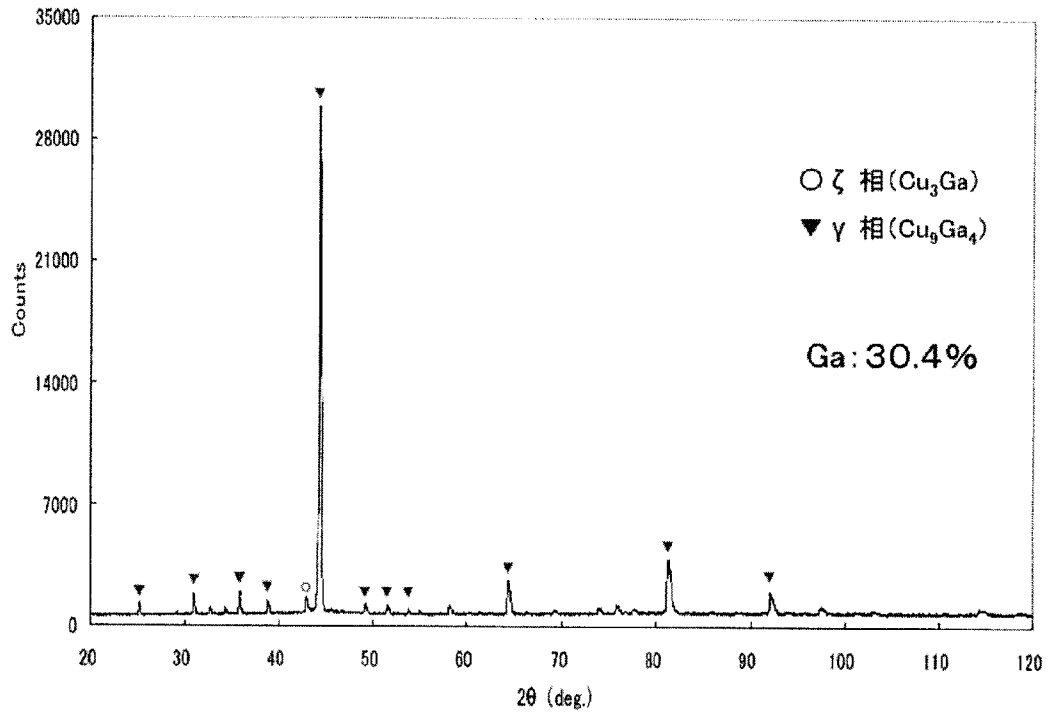
[図2]



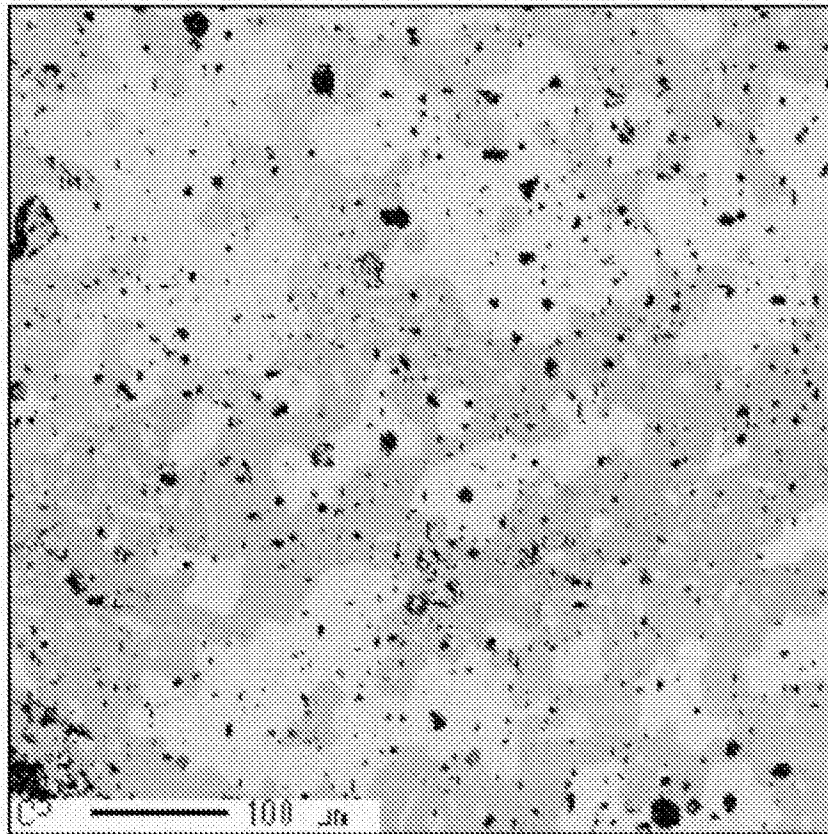
[図3]



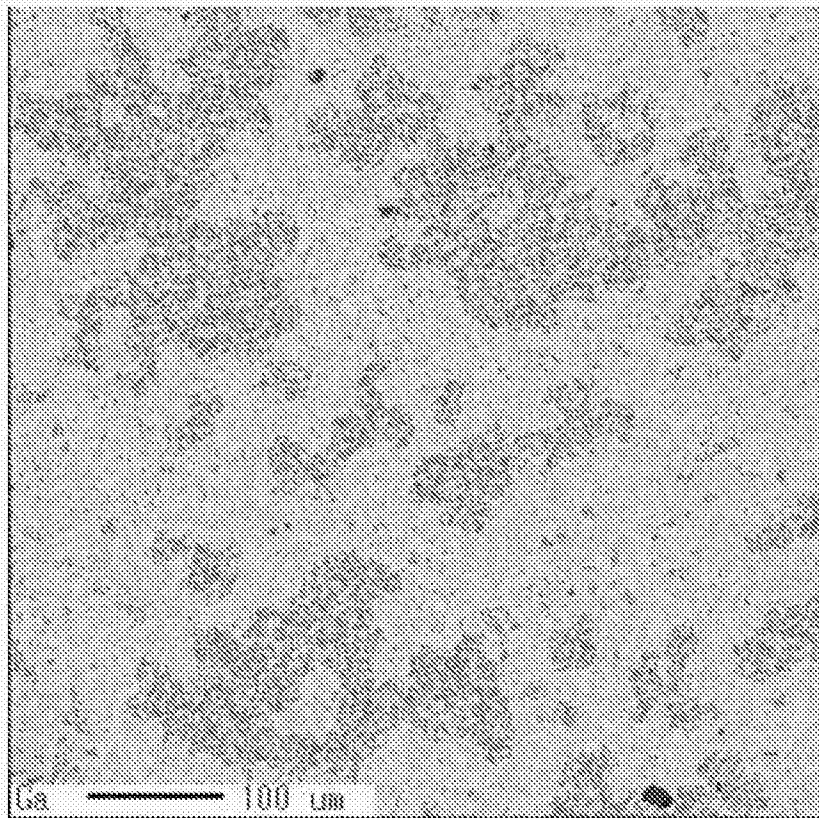
[图4]



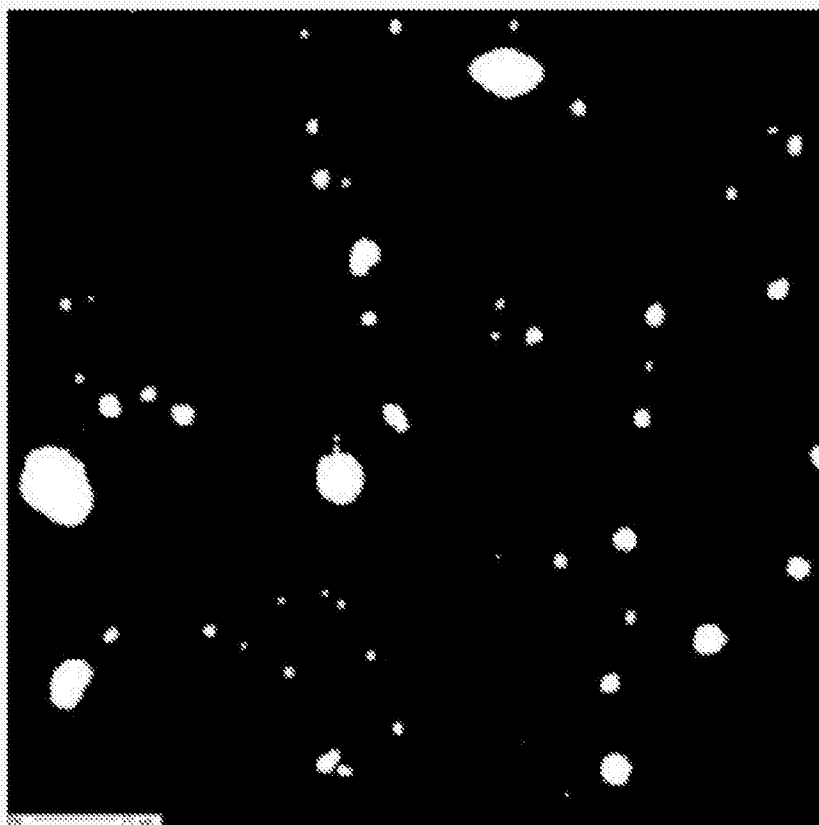
[图5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069735

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C23C14/34(2006.01)i, C22C1/04(2006.01)i, C22C1/05(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C14/34, C22C1/04, C22C1/05, C22C9/00</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:33%;">Jitsuyo Shinan Koho</td> <td style="width:16%;">1922-1996</td> <td style="width:33%;">Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td style="width:18%;">1996-2014</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2014</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2014</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014	
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014								
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014								
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">Y</td> <td>JP 2011-214140 A (Mitsubishi Materials Corp.), 27 October 2011 (27.10.2011), paragraphs [0010] to [0049] & US 2013/0001078 A1 & EP 2548993 A1 & WO 2011/114657 A1 & CN 102753721 A & KR 10-2013-0028067 A</td> <td align="center">1, 3-6</td> </tr> <tr> <td align="center">Y A</td> <td>JP 2010-265544 A (Kobelco Research Institute, Inc.), 25 November 2010 (25.11.2010), paragraphs [0016] to [0066] & US 2012/0045360 A1 & EP 2420590 A1 & WO 2010/119887 A1 & CN 102362002 A & KR 10-2012-0000080 A</td> <td align="center">1, 3-6 2</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	JP 2011-214140 A (Mitsubishi Materials Corp.), 27 October 2011 (27.10.2011), paragraphs [0010] to [0049] & US 2013/0001078 A1 & EP 2548993 A1 & WO 2011/114657 A1 & CN 102753721 A & KR 10-2013-0028067 A	1, 3-6	Y A	JP 2010-265544 A (Kobelco Research Institute, Inc.), 25 November 2010 (25.11.2010), paragraphs [0016] to [0066] & US 2012/0045360 A1 & EP 2420590 A1 & WO 2010/119887 A1 & CN 102362002 A & KR 10-2012-0000080 A	1, 3-6 2
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
Y	JP 2011-214140 A (Mitsubishi Materials Corp.), 27 October 2011 (27.10.2011), paragraphs [0010] to [0049] & US 2013/0001078 A1 & EP 2548993 A1 & WO 2011/114657 A1 & CN 102753721 A & KR 10-2013-0028067 A	1, 3-6									
Y A	JP 2010-265544 A (Kobelco Research Institute, Inc.), 25 November 2010 (25.11.2010), paragraphs [0016] to [0066] & US 2012/0045360 A1 & EP 2420590 A1 & WO 2010/119887 A1 & CN 102362002 A & KR 10-2012-0000080 A	1, 3-6 2									
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>							
<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>										
<p>Date of the actual completion of the international search 14 October, 2014 (14.10.14)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 04 November, 2014 (04.11.14)</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>									
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>									

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, C22C1/04(2006.01)i, C22C1/05(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. C23C14/34, C22C1/04, C22C1/05, 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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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）		
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
Y	JP 2011-214140 A（三菱マテリアル株式会社）2011.10.27, 【0010】 ～【0049】 & US 2013/0001078 A1 & EP 2548993 A1 & WO 2011/114657 A1 & CN 102753721 A & KR 10-2013-0028067 A	1, 3-6
Y	JP 2010-265544 A（株式会社コベルコ科研）2010.11.25, 【0016】 ～【0066】 & US 2012/0045360 A1 & EP 2420590 A1 & WO 2010/119887 A1 & CN 102362002 A & KR 10-2012-0000080 A	1, 3-6
A		2
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「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 「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） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「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 「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 「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 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 14. 10. 2014	国際調査報告の発送日 04. 11. 2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 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） 今井 淳一 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 9055