

(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 4 月 2 日(02.04.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/046319 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) C23C 14/14 (2006.01)
C22C 28/00 (2006.01) H01L 31/0749 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/075405
- (22) 国際出願日: 2014 年 9 月 25 日(25.09.2014)
- (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 2013-199367 2013 年 9 月 26 日(26.09.2013) JP
特願 2014-081765 2014 年 4 月 11 日(11.04.2014) 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: 加藤 慎司(KATO Shinji); 〒6691339 兵庫県三田市テクノパーク 1 2-6 三菱マテリアル株式会社 三田工場内 Hyogo (JP), 梅本 啓太(UMEMOTO Keita); 〒6691339 兵庫県三田市テクノパーク 1 2-6 三菱マテリアル株式会社

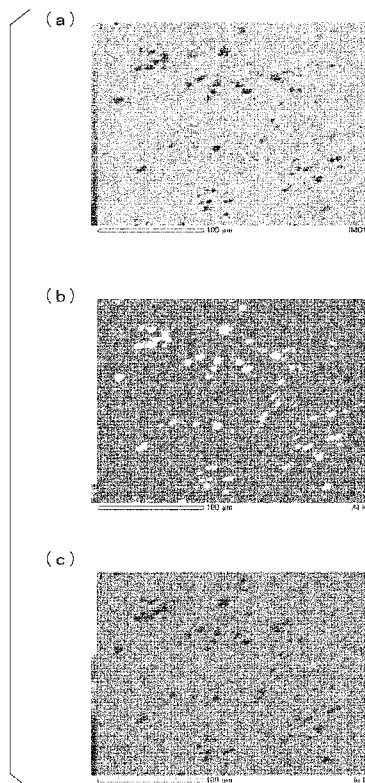
三田工場内 Hyogo (JP), 張 守斌(ZHANG Shoubin); 〒6691339 兵庫県三田市テクノパーク 1 2-6 三菱マテリアル株式会社 三田工場内 Hyogo (JP).

- (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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) Title: In ALLOY SPUTTERING TARGET, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND In ALLOY FILM

(54) 発明の名称: In 合金スパッタリングターゲット、その製造方法及び In 合金膜



(57) Abstract: An In alloy sputtering target has a chemical composition containing 0.5 to 25 at.% of Al, with the remainder made up by In and unavoidable impurities. The In alloy sputtering target may additionally contain 0.3 to 25 at.% of Cu. An In alloy film has a chemical composition containing 0.3 to 25 at.% of Al, with the remainder made up by In and unavoidable impurities. The In alloy film may additionally contain 0.3 to 25 at.% of Cu.

(57) 要約: この In 合金スパッタリングターゲットは、Al を 0.5~25 原子%含有し、残部が In 及び不可避不純物からなる成分組成を有する。In 合金スパッタリングターゲットは、さらに、Cu を 0.3~25 原子%含有してもよい。この In 合金膜は、Al を 0.3~25 原子%含有し、残部が In 及び不可避不純物からなる成分組成を有する。In 合金膜は、さらに、Cu を 0.3~25 原子%含有してもよい。

WO 2015/046319 A1



ロツパ (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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

Ｉｎ合金スパッタリングターゲット、その製造方法及びＩｎ合金膜 技術分野

[0001] 本発明は、スパッタリング法を用いて、Ｉｎを主成分とする薄膜を形成する際に使用されるＩｎ合金スパッタリングターゲット及びその製造方法と、Ｉｎ合金膜とに関する。

本願は、２０１３年９月２６日に日本に出願された特願２０１３－１９９３６７号及び２０１４年４月１１日に日本に出願された特願２０１４－０８１７６５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、Ｉｎ又はＩｎ合金からなるスパッタリングターゲットが実用に供せられている。例えば、ＣＩＧＳ化合物半導体を具備する薄膜太陽電池の製造方法は、先ず、ソーダライムガラス基板上に、Ｍｏ電極層を形成する工程と、このＭｏ電極層上に、Ｃｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ四元系合金膜からなる光吸収層を形成する工程と、このＣｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ四元系合金膜からなる光吸収層上に、ＺｎＳ、ＣｄＳなどからなるバッファ層を形成する工程と、さらに、このバッファ層上に、透明電極層を形成する工程を有する。ＣＩＧＳ系化合物薄膜太陽電池は、このような基本構造を有している。

[0003] 上記の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は、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を得られるという利点もある。しかし、この蒸着法によると、成膜速度が遅く、大面積の化合物薄膜を成膜する場合には、膜厚の面内分布の均一性が不足している。そのために、セレン化法によって、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] 上記のCu-In-Ga-Se四元系合金膜をセレン化法で成膜する方法は、先ず、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リングすることにより、Mo電極層上に、Cu-Ga二元系合金膜を成膜する工程と、Inスパッタリングターゲットを使用したスパッタリングにより、Cu-Ga二元系合金膜上に、In膜を成膜する工程を有する。ここで得られたCu-Ga二元系合金膜及びIn膜からなる積層膜、即ち、前駆体であるプリカーサー膜が形成される。このプリカーサー膜を、Se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が提案されている（例えば、特許文献1を参照）。

[0005] Inは低融点で表面張力が大きいという物性を有する。Inスパッタリングターゲットを使用したスパッタリングにより、In膜を形成する際、前記Inの物性に起因して、Inが粒状に成長してしまう。これにより、不連続に隙間を有する粗い島状のIn膜が表面に生成されることが報告されている（例えば、非特許文献1、2を参照）。

[0006] 一般にInスパッタリングターゲットは、鑄造法により得たInインゴットから作製することができるが、In結晶粒径が大きくなる。このため、スパッタリング時に異常放電やパーティクルが発生しやすくなり、均一なIn膜が得られないという問題があった。この異常放電やパーティクルの発生を低減するには、In結晶粒径を小さくすることが有効である。しかし、このInインゴットを圧延することにより、大きいIn結晶粒を破壊しても、Inの融点が低いことから、塑性加工の加工熱で直ぐに結晶成長してしまう。このため、結晶粒径が2mm以下のInスパッタリングターゲットを得ることが困難であった。

[0007] 一方、上述のように、In膜をスパッタリング法で形成すると、Inが島状に凝集して不連続層が形成されるようになる。例えば、Cu-Ga合金膜上にIn膜を積層する場合には、Inで覆われる部分とInで覆われない部分が形成される。この様なInの島状の凝集層が形成されると、その後のセレン化処理時に、Inのない箇所がCuリッチとなって、低抵抗のCu-S

e化合物が局所的に生成されることになる。結果的に、光吸収層の成分組成にばらつきが生じ、太陽電池の性能低下をもたらす。

[0008] この島状の凝集層のない平坦なIn膜を得るためのスパッタリング条件を検討した結果、50nm程度の比較的薄い膜厚では、この島状凝集層が発生せず、平坦な膜が得られることがわかった。しかしながら、プリカーサーとして用いられるIn膜の膜厚は500nm程度であるのが一般的であるため、この方法では薄いIn膜を多数積層しなければならず、生産性の向上に問題がある。

別の方法として、CuGaスパッタリングターゲットと、Inスパッタリングターゲットとを用い、コスパッタリングしてプリカーサー膜を成膜する方法（非特許文献1、2など）も考えられる。しかし、コスパッタリングは、通常、バッチ方式で処理が行われており、インライン方式のスパッタリングには適していないため、生産性の点で問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特許第3249408号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献1：Hyeonwook Park, etc., “Effect of precursor structure on Cu(InGa)Se₂ formation by reactive annealing”, Thin Solid Film, Vol. 519 (2011) 7245-7249, Fig. 2(a), (c) [journal homepage: www.elsevier.com/locate/tsf]

非特許文献2：S. Merdes, etc., “Influence of precursor stacking on the absorber growth in Cu(InGa)S₂ based solar cells prepared by a rapid thermal process”, Thin Solid Film, Vol. 519 (2011) 7189-7192, Fig. 1(a) [journal homepage: www.elsevier.com/locate/tsf]

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、スパッタリング時の異常放電やパーティクルの発生を低減でき、かつIn膜を成膜するときにInの島状凝集層の形成を抑制できるIn合金スパッタリングターゲット及びその製造方法と、In合金膜と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

[0012] 本発明者らは、InスパッタリングターゲットのIn結晶粒を微細化することにより、異常放電の問題を解決できることに着目し、Inスパッタリングターゲットについて検討した。その結果、Inに固溶しないAlを添加することで、微細なAl粒子がIn素地に分散し、Inの結晶粒の成長を抑えられることが判明した。さらに、Cuを添加することで、AlCu合金又はAlCuIn合金を生成できる。これらの合金により、Alが均一に分散しやすくなり、Inの結晶粒の成長を抑え、In粒子を微細化できることが判明した。

[0013] そこで、Inを主成分とし、少量のAlを添加したIn合金スパッタリングターゲットを種々作製した。これらのIn合金スパッタリングターゲットを用いて、直流（DC）スパッタリングを行うと、異常放電やパーティクルの発生を低減できた。また、このスパッタリングターゲットを用いてIn合金膜を成膜したところ、島状の凝集層は、形成され難く、面内均一性を有するIn合金膜が得られることが確認された。さらに、Inを主成分とし、Al及びCuを添加したIn合金スパッタリングターゲットを作製した。このIn合金ターゲットを用いたDCスパッタリングにおいても、異常放電やパーティクルの発生を低減できた。このスパッタリングターゲットを用いてIn合金膜を成膜したところ、島状の凝集層は、形成され難く、面内均一性を有するIn合金膜が得られることが確認された。

[0014] 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要件を有する。

（１）本発明のIn合金スパッタリングターゲットの第１の態様は、Alを0.5～25原子%含有し、残部がIn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。

(2) 前記(1)のIn合金スパッタリングターゲットは、In素地中にAl相(Al粒子)が分散し、前記In素地の平均結晶粒径が $500\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

(3) 前記(2)のIn合金スパッタリングターゲットは、前記Al相の平均粒径が、 $350\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

(4) 本発明のIn合金スパッタリングターゲットの製造方法の第1の態様は、溶解したIn中にAl粉末を投入する工程を有し、Alを0.5～25原子%含有し、残部がIn及び不可避不純物からなる成分組成を有するIn合金スパッタリングターゲットを製造することを特徴とする。

(5) 本発明のIn合金膜の第1の態様は、Alを0.3～25原子%含有し、残部がIn及び不可避不純物からなる成分組成を有すること特徴とする。

(6) 本発明のIn合金膜の第2の態様は、前記(1)～(3)のいずれかに記載のスパッタリングターゲットを用いて成膜されることを特徴とする。

(7) 本発明のIn合金スパッタリングターゲットの第2の態様は、Alを0.5～25原子%含有し、さらに、Cuを0.3～25原子%含有し、残部がIn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。

(8) 前記(7)のIn合金スパッタリングターゲットは、In素地中に、少なくともAlとCuを含む合金相(合金粒子)が分散し、前記In素地の平均結晶粒径が $500\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

(9) 前記(8)のInスパッタリングターゲットは、前記合金相の平均粒径が、 $350\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

(10) 本発明のIn合金スパッタリングターゲットの製造方法の第2の態様は、溶解したIn中にAl-Cu合金粉末を投入する工程を有し、Alを0.5～25原子%含有し、さらに、Cuを0.3～25原子%含有し、残部がIn及び不可避不純物からなる成分組成を有するIn合金スパッタリングターゲットを製造することを特徴とする。

(11) 本発明のIn合金膜の第3の態様は、Alを0.3～25原子%含有し、さらに、Cuを0.3～25原子%含有し、残部がIn及び不可避不純物からなる成分組成を有すること特徴とする。

(12) 本発明のIn合金膜の第4の態様は、前記(7)～(9)のいずれかに記載のスputタリングターゲットを用いて成膜されることを特徴とする。

発明の効果

[0015] 本発明のIn合金スputタリングターゲットの第1, 2の態様は、Alを含有するため、Inの結晶粒の成長が抑えられ、In素地の平均結晶粒径が500 μ m以下である。このため、スputタリング中における過度な異常放電を抑制することができる。これにより、スputタリングによって形成されるIn膜の膜質が改善され、均一なIn膜が得られる。このため、本発明のIn合金スputタリングターゲットの第1, 2の態様は、CIGS系化合物薄膜太陽電池における光吸収層の形成に有効である。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本実施形態のIn合金スputタリングターゲットの製造方法の一例を説明するための図である。

[図2]実施形態のIn合金スputタリングターゲットの一具体例について、スputタリングターゲットの組織をEPMAにより測定して得られた各元素の元素分布像である。

[図3]成膜されたIn合金膜における平坦性の評価を説明するために、FE-SEMにより測定されたIn分布像である。

[図4] (a) In膜を用いて作製されたIn膜とCu-Ga合金膜を有する積層膜の断面写真及び (b) In-Al合金膜を用いて作製されたIn-Al合金膜とCu-Ga合金膜を有する積層膜の断面写真である。

[図5]実施形態のIn合金スputタリングターゲットの他の具体例について、スputタリングターゲットの組織をEPMAにより測定して得られた各元素の元素分布像である。

[図6]実施形態のIn合金スパッタリングターゲットの他の具体例のX線回折(XRD)パターンを示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0017] (第1の実施形態)

本実施形態のIn合金スパッタリングターゲットは、Alを0.5～25原子%含有し、残部がIn及び不可避不純物からなる成分組成を有する。

Al量は、好ましくは1～20原子%である。

Al量が、25原子%を超えて多くなると、スパッタリングによって形成された膜中のAlの偏析が大きくなり、得られたスパッタ膜の平坦性が悪化する。一方、Al量が、0.5原子%未満であると、In膜の島状凝集を抑制できない。

[0018] スパッタリングターゲットのIn素地中にAl粒子(Al相)が分散し、In素地(In結晶粒)の平均結晶粒径が小さくなる。In素地の平均結晶粒径は、好ましくは500 μ m以下であり、より好ましくは0.1 μ m以上400 μ m以下である。

ここで、Alを含むInスパッタリングターゲットを用いて直流(DC)スパッタリングするとき、In素地の結晶粒径が大きいと、粗大なIn結晶粒が、異常放電やノジュールの発生の要因となる。In素地の平均結晶粒径が500 μ m以下であれば、過度な異常放電は発生しない。

Al粒子の平均粒径は、好ましくは350 μ m以下であり、より好ましくは0.1～350 μ mであり、最も好ましくは0.1～150 μ mである。Al粒子が粗大でないことにより、異常放電が起こり難くなる。

[0019] 本実施形態のIn合金スパッタリングターゲットの製造方法は、溶解したIn中にAl粉末を投入する工程を有する。

Al量が多いと、スパッタリングターゲットは偏晶系合金となるため、AlとInの融液が2相に分離し、Alの偏析量が多くなる。これにより、Alが無い部分のIn素地の結晶粒径が大きくなる。一方、Al量が少ないと、In素地の結晶粒の微細化の効果が薄くなる。そこで、本実施形態のIn

スパッタリングターゲットの製造方法では、Alを0.5～25原子%含有し、残部がIn及び不可避不純物からなる成分組成を有し、In素地の平均結晶粒径が $500\mu\text{m}$ 以下であり、Alの平均粒径が $350\mu\text{m}$ 以下であるInスパッタリングターゲットが得られるように、In及びAlを溶解して溶湯を作製する工程（溶解したIn中にAl粉末を投入する工程）と、前記溶湯をバックングプレート上に鑄込み、冷却する工程を有する。

溶湯を作製する工程では、Al原料として、平均粒径が $350\mu\text{m}$ 以下の微細なAl粉を添加する。これにより、Inの溶湯中に微細なAl粒子（Al相）を均一に分散させることができ、Alの偏析を抑えることができる。Al粉の平均粒径は、好ましくは0.1～ $350\mu\text{m}$ であり、より好ましくは0.1～ $150\mu\text{m}$ である。

また、この溶湯を冷却する工程においては、自然冷却による放冷であっても、溶湯中に微細なAl粒子が分散していることにより、In結晶粒の成長を抑制することができる。しかし、あまり冷却速度が遅いと、In結晶粒が成長する可能性があり、Inの結晶粒径が大きくなってしまう。このため、In結晶粒の成長を抑制し、その粗大化を防止するには、この溶湯の冷却においては、自然冷却より早い冷却速度で冷却することが好ましい。冷却速度は、好ましくは $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上であり、より好ましくは $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上である。冷却速度の上限は特に制限されず、溶湯の冷却を水冷で行ってもよい。

[0020] 本実施形態のIn合金膜は、Alを0.3～25原子%含有し、残部がIn及び不可避不純物からなる成分組成を有する。

Al量は、好ましくは3～23原子%である。

本実施形態のIn合金膜は、本実施形態のスパッタリングターゲットを用いて成膜される。

このため、In合金膜中のAlの偏析が小さく、かつ膜の平坦性に優れる。また、島状凝集がほとんど無い。

[0021] （第2の実施形態）

本実施形態のIn合金スパッタリングターゲットは、Alを0.5～25原子%含有し、さらに、Cuを0.3～25原子%含有し、残部がIn及び不可避不純物からなる成分組成を有する。

Al量は、好ましくは1～10原子%である。

Cu量は、好ましくは1～10原子%である。

AlとCuとが含有されると、AlとCuとの含有量比によって、350 μ m以下の微細なAlCu合金粒子（AlCu合金相）又はAlCuIn合金粒子（AlCuIn合金相）が生成される。このCuの添加により、添加されたAlが均一に分散しやすくなり、Alの偏析が抑えられ、さらには、In結晶粒の微細化が容易となる。そこで、スパッタリングターゲット中のCu量を、Al量と同等か、それ以下とすることが好ましい。Al量に対するCu量の比（Cu量／Al量）は、好ましくは0.1～0.5であり、より好ましくは0.3～0.5である。

Al及びCuの量を上述した範囲に限定している理由は、Alのみの添加の場合（第1の実施形態）と同様である。

[0022] In合金スパッタリングターゲットのIn素地中に、少なくともAlとCuを含む合金粒子（Al合金相）が分散し、In素地（In結晶粒）の平均結晶粒径が小さくなる。In素地の平均結晶粒径は、好ましくは500 μ m以下であり、より好ましくは0.1 μ m以上100 μ m以下である。

Alのみが添加された第1の実施形態のIn合金スパッタリングターゲットと同様に、直流（DC）スパッタリングするとき、In素地の結晶粒径が大きいと、粗大なIn結晶粒が、異常放電やノジュールの発生の要因となる。In素地の平均結晶粒径が500 μ m以下であれば、過度な異常放電は発生しない。

合金粒子の平均粒径は、好ましくは350 μ m以下であり、より好ましくは0.1～350 μ mであり、最も好ましくは0.1～150 μ mである。合金粒子が粗大でないことにより、異常放電が起こり難くなる。

[0023] 本実施形態のIn合金スパッタリングターゲットの製造方法は、In, Al

l, 及びCuを溶解して溶湯を作製する工程（溶解したln中にAl-Cu合金粉末を投入する工程）と、前記溶湯をバッキングプレート上に鑄込み、冷却する工程を有する。

溶湯を作製する工程において、原料としてAl粉の代わりにAl-Cu合金粉末を用いる以外は、本実施形態の製造条件は、第1の実施形態の製造条件と同様である。

Al-Cu合金粉末の平均粒径は、好ましくは0.1～350 μm であり、より好ましくは0.1～150 μm である。

[0024] 本実施形態のln合金膜は、Alを0.3～25原子%含有し、さらに、Cuを0.3～25原子%含有し、残部がln及び不可避不純物からなる成分組成を有する。

Al量は、好ましくは1～10原子%である。

Cu量は、好ましくは1～10原子%である。

本実施形態のln合金膜は、本実施形態のスパッタリングターゲットを用いて成膜される。

このため、ln合金膜中のAlの偏析が小さく、かつ膜の平坦性に優れる。また、島状凝集がほとんど無い。

[0025] 第1, 2の実施形態のln合金スパッタリングターゲットは、Alを0.5～25原子%含有し、残部がln及び不可避不純物からなる成分組成を有する。ln素地の平均結晶粒径が500 μm 以下であり、さらには、Al粒子（Al相）又はAlとCuを含む合金粒子（Al合金相）の平均粒径が350 μm 以下である。このln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れば、Alが、0.3～25原子%含有し、残部がln及び不可避不純物からなる成分組成を有するln合金膜を成膜することができる。

ln合金スパッタリングターゲットはAlを含むため、lnの結晶粒の成長が抑えられ、ln素地の平均結晶粒径が500 μm 以下である。このため、スパッタリング中における過度な異常放電を抑制することができる。これにより、スパッタリングによって形成されるln膜の膜質が改善され、均一

なIn膜が得られる。このため、第1, 2の実施形態のIn合金スパッタリングターゲットは、CIGS系化合物薄膜太陽電池における光吸収層の形成に有効である。

実施例

[0026] 次に、実施形態のIn合金スパッタリングターゲット及びその製造方法について、以下に、実施例により具体的に説明する。

[0027] [第1実施例]

まず、In合金スパッタリングターゲットを製造するために、ターゲット製造原料として、In（純度4N以上）と、Al（純度4N以上）とを用意した。ここで、Alに関しては、平均粒径が $350\mu\text{m}$ 以下の微粉末を用いた。表1に示されたAl濃度となるように、InとAlをそれぞれ秤量した。

図1に示されたように、誘導炉IF内にカーボンるつぼMPを配置した。まず、カーボンるつぼMPに所定量のInを投入し、誘導炉（Ar中）にてInを溶解した。Inが溶解した後に、 750°C 付近で、Al粉末を投入した。Alが溶落した後に、黒鉛棒で攪拌した。

次いで、Alが溶落して得られたIn溶湯MMを、バックングプレートBP上に配置された黒鉛製の鋳型MCに流し込み、インゴットを鋳造した。このときの冷却の仕方として、以下の3つの手順のうちいずれかを行った。（a）そのまま放冷する（放冷）。（b）冷し金を当てて冷却する（冷し金冷却）。（c）水をプレートに当てる（水冷）。

その後、冷却されたインゴットに対して、旋盤で機械加工を施して、実施例1～9のIn合金スパッタリングターゲットを作製した。

なお、表1には、添加元素Alの量（原料中のAl濃度）（濃度：at%）のみが示されているが、Inの量は、その残部であるため、表示されていない。すなわち、原料中の残部は、In及び不可避不純物である。

[0028] [比較例]

実施形態に相当する実施例と比較するため、下記の表1に示すように、実

施例の場合と同様の手法により、比較例 1～4 のスパッタリングターゲットを作製した。比較例 1, 2 は、A l が添加されておらず I n のみからなる I n スパッタリングターゲットである。比較例 3 は、0. 3 a t % の A l が添加された I n 合金スパッタリングターゲットである。比較例 4 は、30. 0 a t % の A l が添加された I n 合金スパッタリングターゲット（ターゲット中の A l 濃度：28. 4 a t %）である。

[0029] 次に、作製した実施例 1～9 及び比較例 1～4 の I n スパッタリングターゲット及び I n 合金スパッタリングターゲットについて、スパッタリングターゲット中における A l 濃度と、A l 粒子の平均粒径と、I n 結晶粒の平均結晶粒径と、スパッタリング時の異常放電回数とを測定した。その測定方法は、以下の様である。

[0030] ＜ターゲット中の A l 濃度の測定＞

得られた I n 合金スパッタリングターゲットについて、任意の 3 箇所では CP 発光分光分析装置を用いて定量分析を行い、A l 濃度（a t %）を測定した。測定値の平均値が、表 1 の「ターゲット組成測定値、A l 濃度平均値（a t %）」欄に示されている。

[0031] ＜A l 平均粒径の測定＞

得られたスパッタリングターゲットの表面（旋盤加工面）を王水で 1 分程度エッチングし、次いで純水で洗浄した。その後、表面上の任意の 5 箇所において、倍率 200 倍で、電子線マイクロアナライザ（E P M A）によるマッピング分析を行った。明確な組織が確認できない場合には、王水のエッチングを追加で行った。

図 2 は、E P M A によるマッピング分析で得られた元素分布像の一例であり、（a）は、反射電子組成像（C O M P O 像）であり、（b）は、A l 分布を示す像であり、（c）は、I n 分布を示す像である。得られた A l の分布像（（図 2（b））の 1 画像から、A l 粒子径を測定し、A l 粒子（A l 相）の平均粒径を求めた。その測定結果が、表 1 の「A l 平均粒径（ μ m）」欄に示されている。

[0032] ＜In平均結晶粒径の測定＞

作製した実施例1～8及び比較例1～4のスputタリングターゲットについて、耐水研磨紙にて機械研磨を行った。次いで、Cross section polisher（JEOL社製 SM-09010）により仕上げ研磨を行った。そして、EBSD測定装置（日立ハイテック社製 SU-70、TSL社製 OIM Data Collection）と、解析ソフト（TSL社製 OIM Analysis Ver. 5, 31）によって、In素地中の結晶粒界を特定した。次いで結晶粒界の長さを測定し、結晶粒が真円であると仮定して直径を算出した。算出された直径の値の平均値を、In素地（In結晶粒）の平均結晶粒径とした。その測定結果が、表1の「In平均結晶粒径（ μm ）」欄に示されている。

[0033] ＜異常放電回数の測定＞

sputタリングターゲットを、直径125mm、厚さ5mmとなるように、バックングプレート上に作製した。このsputタリングターゲットをsputタ装置に取り付けた。sputタガスとしてArを用い、sputタガス圧を5mTorrとし、直流（DC）電源にてsputタ出力：200Wの条件でsputタリングテストを実施した。sputタリングを1時間連続して行った。この間、電源に付属するアークカウンターを用いて、sputタ異常により生じた異常放電の回数をカウントした。この測定結果が、表1の「異常放電回数」欄に示されている。

[0034] 次に、上述した実施例1～8及び比較例1～4のスputタリングターゲットを用いて、以下の成膜条件により、In膜及びIn合金膜の成膜試験を行った。In膜及びIn合金膜の目標膜厚は、300nmである。

＜成膜条件＞

- ・基板：ガラス基板
- ・基板サイズ：20mm角
- ・電源：DC200W
- ・全圧：0.15Pa

・スパッタリングガス：Ar = 50 sccm

・ターゲットー基板（TS）距離：70 mm

[0035] 上記の成膜条件で得られたIn膜及びIn合金膜中のAl濃度を測定した。さらに、In膜及びIn合金膜の表面について、Inの島状凝集の発生の評価、即ち、In膜及びIn合金膜の平坦性の評価を行った。

<膜中Al濃度の測定>

得られたIn合金膜について、ICP発光分光分析装置を用いて、定量分析を行い、Al濃度（at %）を測定した。その結果が、表1の「膜中Al濃度（at %）」欄に示されている。

[0036] <平坦性の評価方法>

得られた膜の表面を取り出し、例えば、電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）で表面を観察した。図3は、FE-SEMにより測定されたIn分布像の一例である。FE-SEMで取得した画像において、膜の中でInが欠損している部分、即ち、地肌の見えている部分（地の部分）の面積率を求め、島状凝集の発生の状態を評価した。ここでは、地肌の見えている部分が少ない程、膜の平坦性があるとして、以下のように評価した。

地の部分の面積率が30%より多い場合を、「C」（bad）と評価した。地の部分の面積率が15%より多く30%以下の場合を、「B」（good）と評価した。地の部分の面積率が15%以下の場合を、「A」（excellent）と評価した。

この評価結果は、表1における「平坦性」欄に示されている。

図4は、（a）In膜を用いて作製されたIn膜とCu-Ga合金膜を有する積層膜の断面写真、及び（b）5 at %のAlを含有するIn-Al合金膜を用いて作製されたIn-Al合金膜とCu-Ga合金膜を有する積層膜の断面写真を示す。写真（a）では、Cu-Ga合金膜上に成膜されたIn膜に島状凝集が発生しており、膜の平坦性が悪いことが確認された。一方、写真（b）では、Cu-Ga合金膜上に成膜されたIn-Al合金膜において、島状凝集の発生が抑制されており、膜の平坦性が良好であることが確

認された。

[0037]

[表1]

	A 1 濃度 (at%)	冷却手段	ターゲット組成測定値		A 1 平均粒径 (μm)	I n 平均結晶粒径 (μm)	異常放電 回数 (／1h)	膜中 A 1 濃度 (at%)	平坦性
			A 1 濃度平均値 (at%)						
実施例 1	0.7	冷し金当て冷却	0.5		2.1	435.6	0	0.3	B
実施例 2	1.0	冷し金当て冷却	0.8		1.1	327.3	0	0.5	B
実施例 3	5.0	冷し金当て冷却	4.3		1.4	250.3	0	3.7	A
実施例 4	10.0	冷し金当て冷却	8.2		0.8	232.0	0	7.3	A
実施例 5	20.0	冷し金当て冷却	17.3		30.8	308.3	0	15.8	A
実施例 6	25.0	冷し金当て冷却	23.2		173.2	465.9	0	22.8	A
実施例 7	5.0	鋳造後水冷	4.4		0.2	128.6	0	3.9	A
実施例 8	5.0	鋳造後放冷	4.2		237.8	398.1	0	3.8	B
実施例 9	5.0	鋳造後放冷	4.1		327.2	431.4	1	3.4	B
比較例 1	0.0	鋳造後水冷	0.0			2033.2	20	0.0	C
比較例 2	0.0	冷し金当て冷却	0.0			3103.5	23	0.0	C
比較例 3	0.3	冷し金当て冷却	0.3			1302.7	3	0.1	C
比較例 4	30.0	冷し金当て冷却	28.4		503.2	873.5	4	26.2	C

[0038] 以上の表1によれば、実施例1～9のIn合金スパッタリングターゲットにおいて、いずれもAl粒子の平均粒径が $350\mu\text{m}$ 以下であって、In素地（In結晶粒）の平均結晶粒径が $500\mu\text{m}$ 以下になっていることが確認された。そして、実施例1～9のIn合金スパッタリングターゲットを用いたスパッタリングでは、異常放電の回数が1回以下であり、異常放電はほぼ発生しなかった。成膜されたIn合金膜のいずれにおいても、Inの島状凝集が抑制されていることが確認された。

[0039] 一方、比較例1、2のInスパッタリングターゲットは、Alが添加されていない従来技術のスパッタリングターゲットであって、In素地（In結晶粒）の平均結晶粒径が大きく、異常放電の回数も多かった。また平坦なIn膜も得られなかった。

比較例3のIn合金スパッタリングターゲットでは、Alの添加量が少ないため、In結晶粒の成長を抑制できず、In素地（In結晶粒）の平均結晶粒径が大きくなった。このため、スパッタ中に異常放電が見られた。また平坦なIn膜が得られなかった。

比較例4のIn合金スパッタリングターゲットでは、Alの添加量が多すぎ、しかも、Al粒子の平均粒径が大きかった。このため、In結晶粒の成長を十分に抑制できず、In素地（In結晶粒）の平均結晶粒径は $500\mu\text{m}$ を超えた大きさになった。このため、スパッタ中に異常放電が見られた。また平坦なIn合金膜が得られなかった。

[0040] 以上の様に、第1の実施形態のIn合金スパッタリングターゲットでは、スパッタリング時の異常放電を皆無とすることができた。

このIn合金スパッタリングターゲットで成膜されたIn合金膜は、Alを、0.3～25原子%含有し、残部がIn及び不可避不純物からなる成分組成を有し、膜質が改善され、均一で平坦であることを確認できた。

[0041] [第2実施例]

上述した第1実施例は、Alのみが添加されたIn合金スパッタリングターゲットの場合（第1の実施形態）であったが、第2実施例では、Al及び

Cuが添加されたIn合金スパッタリングターゲットの場合（第2の実施形態）である。

[0042] 先ず、In合金スパッタリングターゲットを製造するために、ターゲット製造原料として、In（純度4N以上）と、Al（純度4N以上）と、Cu（純度4N以上）とを用意した。そのうちAlとCuの原料を表2に示される組成比になるように所定量秤量した。所定量のAlとCuの原料を溶融してAl-Cu合金を鑄造した。このAl-Cuインゴットを粉砕し、Al-Cu合金原料とした。

まず、カーボンるつぼMPに所定量のInを投入し、誘導炉（Ar中）にてInを溶解した。Inが溶解した後に、750℃付近で、Al-Cu合金原料をカーボンるつぼMPに投入した。Al-Cu合金原料が溶落した後に、黒鉛棒で攪拌した。

得られた溶湯MMを、バックングプレートBP上に配置された黒鉛製の鑄型MCに流し込み、インゴットを鑄造した。このときの冷却は、冷し金を当てる手段で行った。

その後、製造されたインゴットに対して、旋盤で機械加工を施して、実施例10～18のIn合金スパッタリングターゲットを作製した。

なお、表2には、添加元素のAl及びCuの量（原料中のAl濃度及びCu濃度）（濃度：at%）のみが示されているが、Inの量は、その残部であるため、表示されていない。すなわち、原料中の残部は、In及び不可避不純物である。

[0043] [比較例]

実施形態に相当する実施例と比較するため、下記の表2に示すように、実施例の場合と同様の手法により、Al及びCuの添加量が実施形態の範囲外となる条件で、比較例5、6のIn合金スパッタリングターゲットを作製した。

[0044] 次に、作製した実施例10～18及び比較例5、6のIn合金スパッタリングターゲットについて、スパッタリングターゲット中におけるAl濃度及

びCu濃度と、Al合金粒子（Al合金相）（AlCu合金相、AlCuIn合金相）の平均粒径と、In結晶粒の平均結晶粒径と、スパッタリング時の異常放電回数とを測定した。その測定方法は、上述した第1実施例の場合と同様であり、Al濃度平均値及びCu濃度平均値に係る測定結果が、表2の「ターゲット組成測定値」欄に示され、その他の測定結果が、表2の「Al合金相平均粒径（ μm ）」欄、「In平均結晶粒径（ μm ）」欄、「異常放電回数」欄に示されている。

[0045] 次に、上述した実施例10～18及び比較例5，6のIn合金スパッタリングターゲットを用いて、第1実施例で示した成膜条件により、In合金膜の成膜試験を行った。

上記成膜条件で得られたIn合金膜中のAl濃度及びCu濃度を測定した。さらに、第1実施例で述べた評価方法を用いて、In合金膜の表面について、Inの島状凝集の発生の評価、即ち、In合金膜の平坦性の評価を行った。その測定結果が、表2の「膜中Al濃度（at%）」と「膜中Cu濃度（at%）」の欄、及び「平坦性」欄に示されている。なお、平坦性の評価基準は、第1実施例の場合と同様である。

[0046]

[表2]

	Al 濃度 (at%)	Cu 濃度 (at%)	冷却手段	ターゲット組成測定値			Al合金相 平均粒径 (μm)	In 平均結晶 粒径 (μm)	異常放電 回数 (1h)	膜中 Al 濃度 (at%)	膜中 Cu 濃度 (at%)	平坦性
				Al 濃度 平均値 (at%)	Cu 濃度 平均値 (at%)							
実施例10	20.0	20.0	冷し金当て冷却	19.9	19.8		123.2	273.4	0	17.0	19.6	B
実施例11	15.0	15.0	冷し金当て冷却	14.8	14.6		15.1	180.5	1	13.2	15.1	B
実施例12	10.0	10.0	冷し金当て冷却	9.7	9.5		13.7	67.2	0	2.2	9.9	A
実施例13	2.5	2.5	冷し金当て冷却	2.5	2.5		10.9	50.3	0	1.5	2.4	A
実施例14	3.0	2.0	冷し金当て冷却	2.9	2.1		8.7	45.4	0	2.0	2.2	A
実施例15	3.3	1.7	冷し金当て冷却	3.2	1.6		9.3	34.3	0	2.2	1.5	A
実施例16	15.0	5.0	冷し金当て冷却	15.1	5.1		237.0	403.0	0	12.8	5.8	B
実施例17	15.0	2.0	冷し金当て冷却	14.8	2.2		343.0	487.0	1	12.9	2.0	B
実施例18	0.5	0.3	冷し金当て冷却	0.5	0.3		2.9	346.3	1	0.3	0.3	B
比較例 5	27.0	27.0	冷し金当て冷却	26.8	26.7		534.2	901.3	4	25.4	27.0	C
比較例 6	0.3	0.3	冷し金当て冷却	0.3	0.3		2.1	575.3	3	0.1	0.3	C

[0047] 以上の表2によれば、実施例10～18のIn合金スパッタリングターゲットにおいて、いずれもAl合金粒子（Al合金相）の平均粒径が $350\mu\text{m}$ 以下であって、In素地（In結晶粒）の平均結晶粒径が $500\mu\text{m}$ 以下になっていることが確認された。そして、実施例10～18のIn合金スパッタリングターゲットを用いたスパッタリングでは、異常放電の回数が1回以下であり、異常放電はほぼ発生しなかった。成膜されたIn合金膜のいずれにおいても、Inの島状凝集が抑制されていることが確認された。

[0048] ここで、上述したように製造された実施例13のIn合金スパッタリングターゲットを代表例として、その分析結果を図5，6に示す。

図5は、EPMAによるマッピング分析で得られた元素分布像であり、（a）は、反射電子組成像（COMPO像）であり、（b）は、In分布を示す像であり、（c）は、Al分布を示す像であり、（d）は、Cu分布を示す像である。

図6は、X線回折（XRD）パターンを示す。図6の最上段のグラフは、全体の回折ピーク（スパッタリングターゲットのXRDパターン）を示している。中段のグラフには、Inに係る回折ピークを示し、最下段のグラフは、AlCu合金（ Al_4Cu_9 ）に係る回折ピークを示す。

図5に示された元素分布画像における元素分布と図6のXRDパターンに現れた回折ピークとを併せて考慮すると、実施例13のIn合金スパッタリングターゲットでは、In素地中に、AlCu合金粒が分布していることが分かる。

[0049] 一方、比較例5のIn合金スパッタリングターゲットでは、Al及びCuの添加量が多く、Alの偏析を抑制できていなかった。このため、In素地（In結晶粒）の平均結晶粒径が大きく、異常放電の回数も多かった。また平坦なIn合金膜も得られなかった。

比較例6のIn合金スパッタリングターゲットでは、Al及びCuの添加量が少ないため、Inの結晶粒の粗大化を抑制できず、異常放電回数も多かった。また平坦なIn合金膜も得られなかった。

[0050] 以上の様に、第2の実施形態のIn合金スパッタリングターゲットでは、スパッタリング時の異常放電を皆無とすることができる。

このIn合金スパッタリングターゲットで成膜されたIn合金膜は、Alを、0.3～25原子%含有し、さらに、Cuを0.3～25原子%含有し、残部がIn及び不可避不純物からなる成分組成を有し、膜質が改善され、均一で平坦であることを確認できた。

産業上の利用可能性

[0051] 本実施形態のスパッタリングターゲットは、スパッタリング中における過度な異常放電を抑制でき、均一で平坦なIn合金膜を製造できる。このため、本実施形態のスパッタリングターゲットは、CIGS系化合物薄膜太陽電池における光吸収層の製造工程に好適に適用できる。

符号の説明

[0052] BP バッキングプレート

IF 誘導炉

MC 黒鉛製鋳型

MM 溶湯

MP るつぼ

請求の範囲

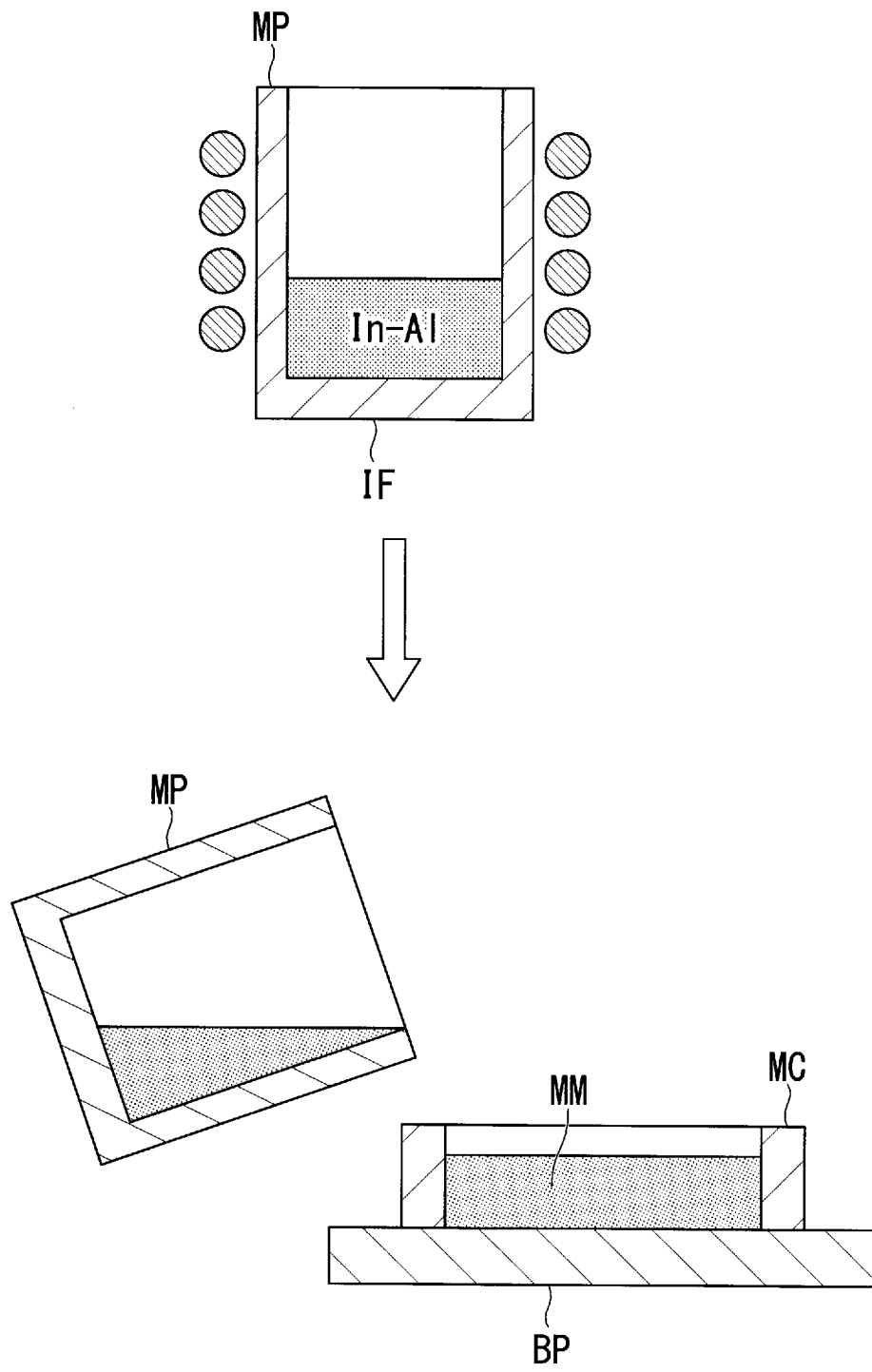
- [請求項1] A l を 0. 5 ～ 2 5 原子%含有し、残部が l n 及び不可避不純物からなる成分組成を有することを特徴とする l n 合金スパッタリングターゲット。
- [請求項2] l n 素地中に A l 相が分散し、前記 l n 素地の平均結晶粒径が 5 0 0 μ m 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の l n 合金スパッタリングターゲット。
- [請求項3] 前記 A l 相の平均粒径が、3 5 0 μ m 以下であることを特徴とする請求項 2 に記載の l n 合金スパッタリングターゲット。
- [請求項4] 溶解した l n 中に A l 粉末を投入する工程を有し、
 A l を 0. 5 ～ 2 5 原子%含有し、残部が l n 及び不可避不純物からなる成分組成を有する l n 合金スパッタリングターゲットを製造することを特徴とする l n 合金スパッタリングターゲットの製造方法。
- [請求項5] A l を 0. 3 ～ 2 5 原子%含有し、残部が l n 及び不可避不純物からなる成分組成を有すること特徴とする l n 合金膜。
- [請求項6] 請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲットを用いて成膜された l n 合金膜。
- [請求項7] A l を 0. 5 ～ 2 5 原子%含有し、さらに、C u を 0. 3 ～ 2 5 原子%含有し、残部が l n 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 l n 合金スパッタリングターゲット。
- [請求項8] l n 素地中に、少なくとも A l と C u を含む合金相が分散し、前記 l n 素地の平均結晶粒径が 5 0 0 μ m 以下であることを特徴とする請求項 7 に記載の l n 合金スパッタリングターゲット。
- [請求項9] 前記合金相の平均粒径が、3 5 0 μ m 以下であることを特徴とする請求項 8 に記載の l n 合金スパッタリングターゲット。
- [請求項10] 溶解した l n 中に A l - C u 合金粉末を投入する工程を有し、
 A l を 0. 5 ～ 2 5 原子%含有し、さらに、C u を 0. 3 ～ 2 5 原子%含有し、残部が l n 及び不可避不純物からなる成分組成を有する

Ｉｎ合金スパッタリングターゲットを製造することを特徴とするＩｎ合金スパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項11] Ａｌを０．３～２５原子％含有し、さらに、Ｃｕを０．３～２５原子％含有し、残部がＩｎ及び不可避不純物からなる成分組成を有すること特徴とするＩｎ合金膜。

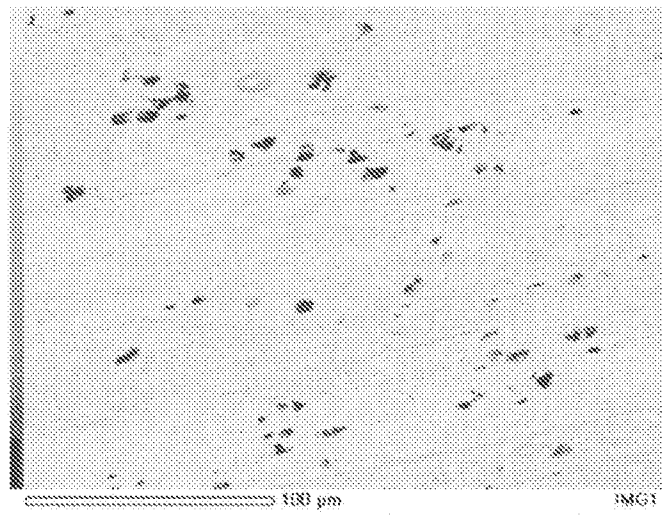
[請求項12] 請求項７～９のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲットを用いて成膜されたＩｎ合金膜。

[図1]

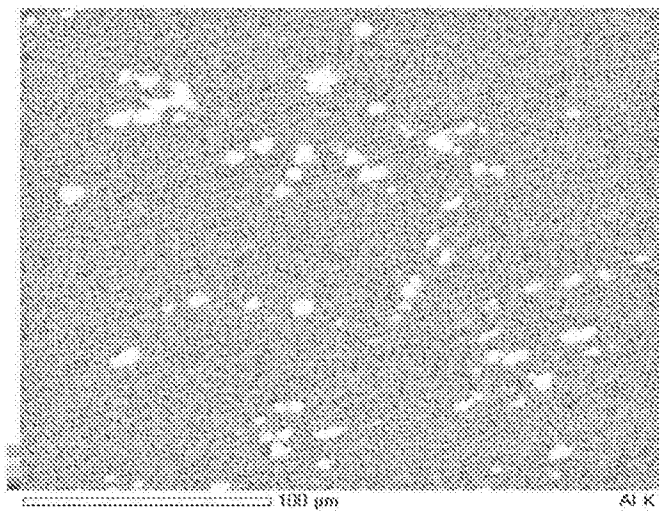


[図2]

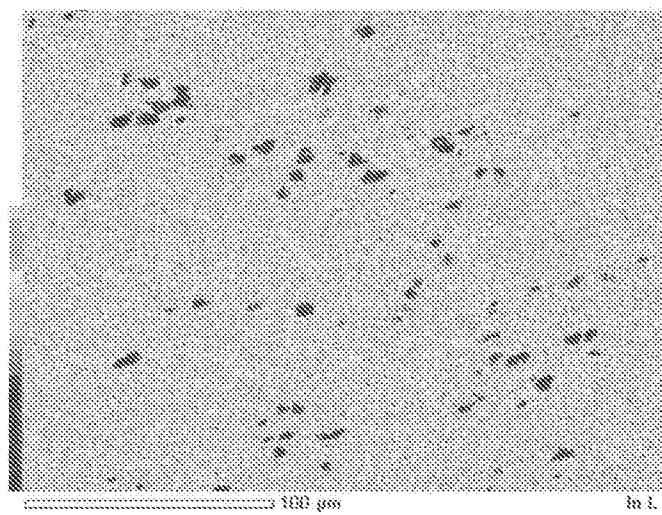
(a)



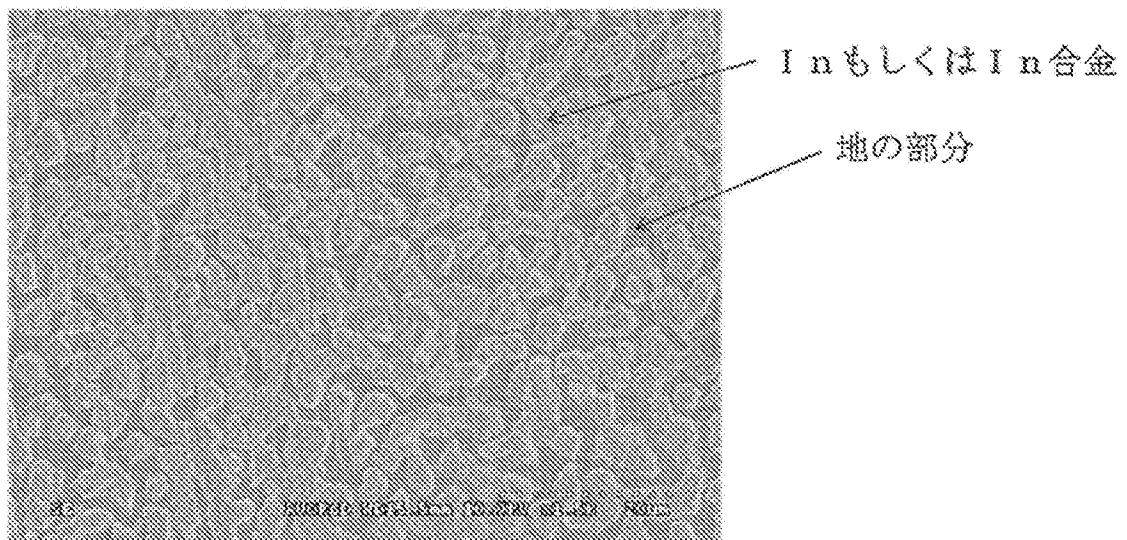
(b)



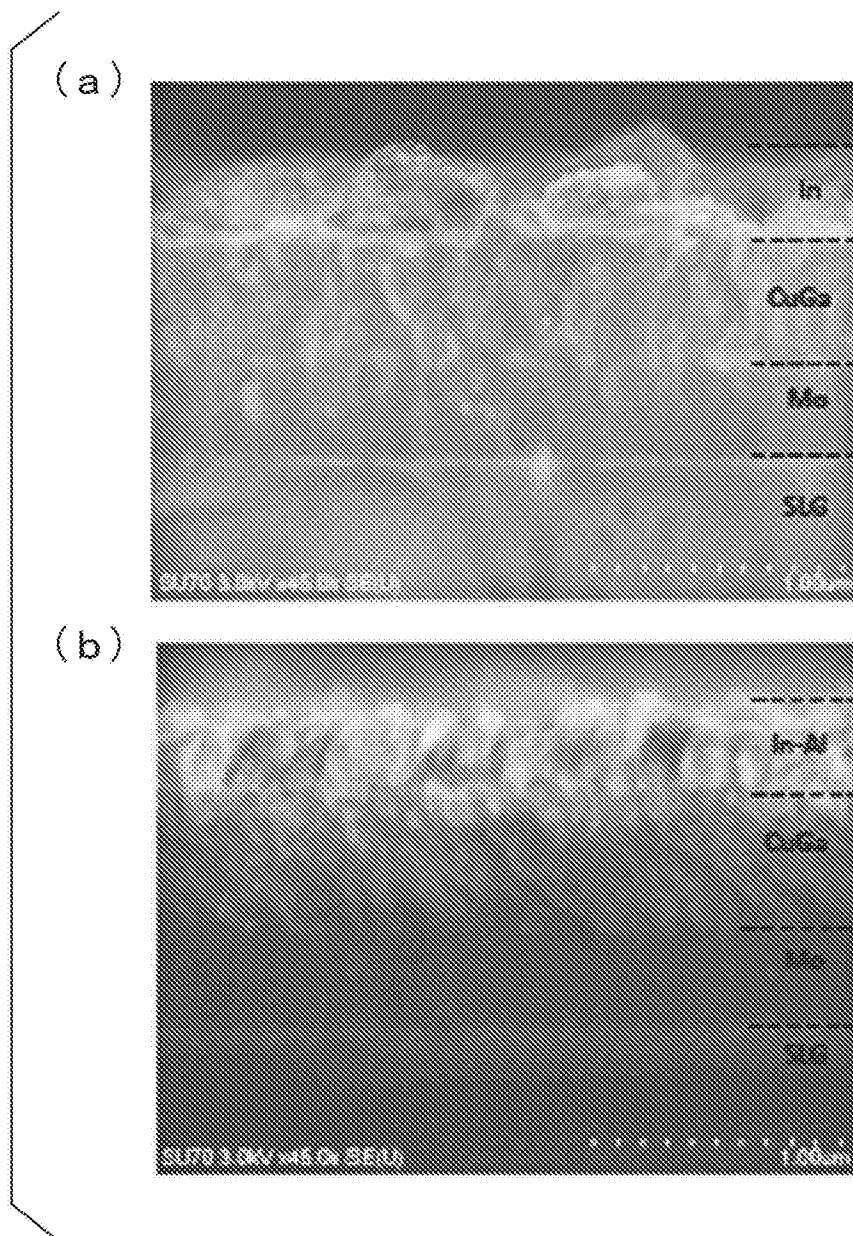
(c)



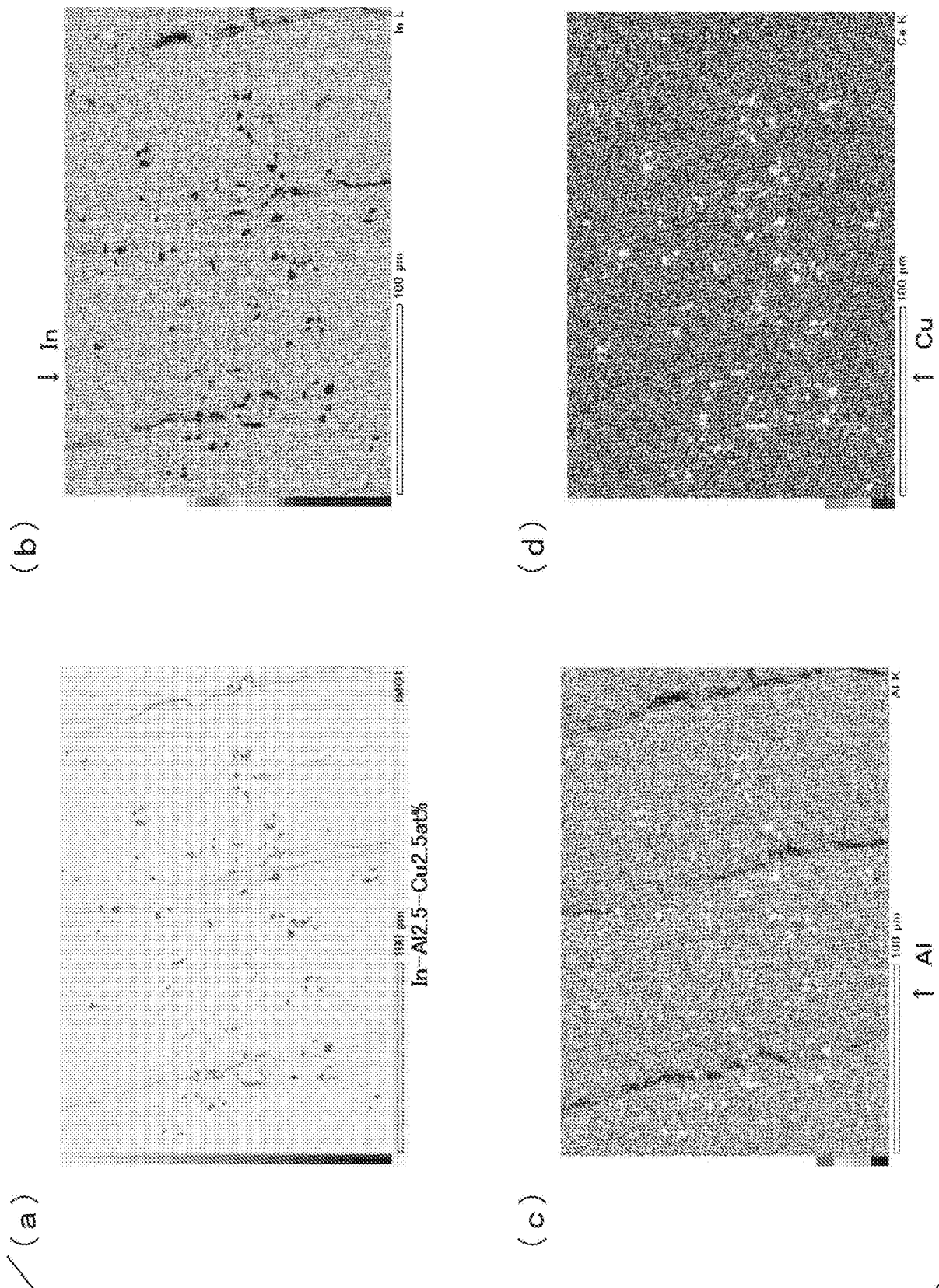
[図3]



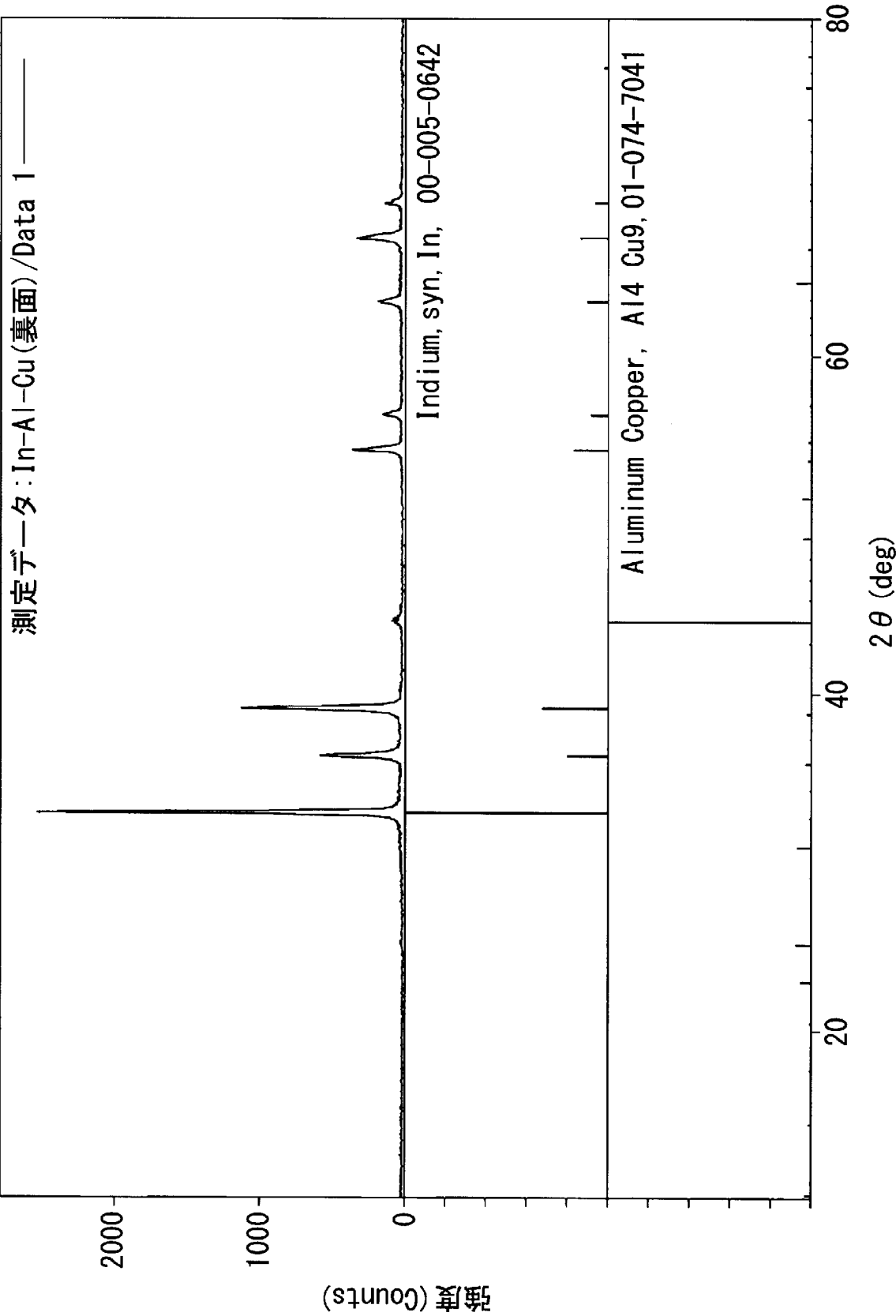
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075405

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/34(2006.01)i, C22C28/00(2006.01)i, C23C14/14(2006.01)i,
H01L31/0749(2012.01)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, C22C28/00, H01L31/0749

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CA(STN), REGISTRY(STN), JSTPlus(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	A.MUKHERJEE, et al., The deposition of transparent conductive oxide thin films onto large sheets of glass, acrylic and polycarbonate, Vacuum, 1989, vol.39, no.6, p.537-540	1 1, 4, 6 2, 3, 5, 7-12
Y	JP 2012-52190 A (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 15 March 2012 (15.03.2012), claim 3; paragraphs [0022], [0027] to [0030] (Family: none)	1, 4, 6
X Y A	JP 4-263143 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 18 September 1992 (18.09.1992), claims; paragraphs [0016], [0025] to [0043] (Family: none)	5, 6 1, 4, 6 2, 3, 7-12

☒ 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 December, 2014 (09.12.14)

Date of mailing of the international search report
22 December, 2014 (22.12.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075405

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5281186 B1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 04 September 2013 (04.09.2013), claim 6; paragraphs [0020], [0025], [0028]; table 1 & JP 2014-84511 A & TW 201400634 A	1-12
A	JP 2012-169266 A (Futaba Corp.), 06 September 2012 (06.09.2012), claims 3, 8; paragraphs [0169] to [0170] (Family: none)	1-12
A	CN 102268650 A (Southwest University for Nationalities), 07 December 2011 (07.12.2011), claims; paragraph [0036] (Family: none)	1-12
A	CN 102251215 A (Southwest University for Nationalities), 23 November 2011 (23.11.2011), claims; paragraph [0029] (Family: none)	1-12
A	J.OLEJNÍČEK, et al., CuIn _{1-x} Al _x S ₂ thin films prepared by sulfurization of metallic precursors, Journal of Alloys and Compounds, 2011, vol.509, p.10020-10024	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C14/34(2006.01)i, C22C28/00(2006.01)i, C23C14/14(2006.01)i, H01L31/0749(2012.01)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（I P C））

Int.Cl. C23C14/00-14/58, C22C28/00, H01L31/0749

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

CA(STN), REGISTRY(STN), JSTPlus(JDreamIII)

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
X	A. MUKHERJEE, et al., The deposition of transparent conductive oxide thin films onto large sheets of glass, acrylic and polycarbonate, Vacuum, 1989, vol. 39, no. 6, p. 537-540	1
Y		1, 4, 6
A		2, 3, 5, 7-12
Y	JP 2012-52190 A（J X 日鉱日石金属株式会社）2012.03.15, 請求項 3, 【0 0 2 2】, 【0 0 2 7】 - 【0 0 3 0】 （ファミリーなし）	1, 4, 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

「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

の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

0 9 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 2 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

安齋 美佐子

4 G

9 4 3 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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
X Y A	JP 4-263143 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1992. 09. 18, 特許請求の範囲, 【0016】, 【0025】 - 【0043】 (ファミリーなし)	5, 6 1, 4, 6 2, 3, 7-12
A	JP 5281186 B1 (J X日鉱日石金属株式会社) 2013. 09. 04, 請求項6, 【0020】, 【0025】, 【0028】, 表1 & JP 2014-84511 A & TW 201400634 A	1-12
A	JP 2012-169266 A (双葉電子工業株式会社) 2012. 09. 06, 請求項3, 8, 【0169】 - 【0170】 (ファミリーなし)	1-12
A	CN 102268650 A (西南民族大学) 2011. 12. 07, 特許請求の範囲, [0036] (ファミリーなし)	1-12
A	CN 102251215 A (西南民族大学) 2011. 11. 23, 特許請求の範囲, [0029] (ファミリーなし)	1-12
A	J. OLEJNÍČEK, et al., $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{S}_2$ thin films prepared by sulfurization of metallic precursors, Journal of Alloys and Compounds, 2011, vol. 509, p. 10020-10024	1-12