

(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
2021年1月21日(21.01.2021)



(10) 国際公開番号

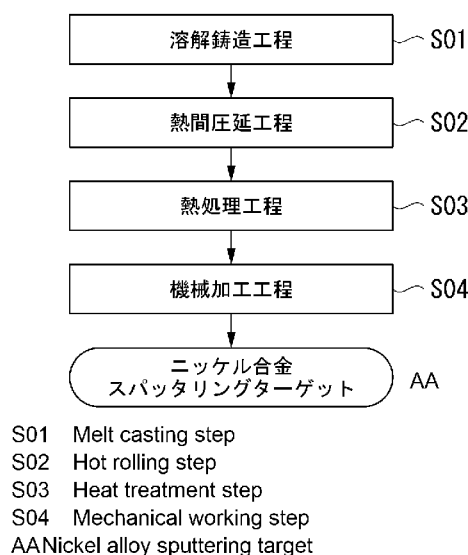
WO 2021/010087 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
C22C 19/03 (2006.01) C22F 1/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/024031
- (22) 国際出願日: 2020年6月18日(18.06.2020)
- (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 2019-130518 2019年7月12日(12.07.2019) JP
- (71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区丸の内三丁目2番3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12-6 三菱マテリアル株式会社 三田工場内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 松沼 泰史, 外(MATSUNUMA Yasushi 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

(54) Title: NICKEL ALLOY SPUTTERING TARGET

(54) 発明の名称: ニッケル合金スパッタリングターゲット

〔図1〕



(57) Abstract: A nickel alloy sputtering target comprises a nickel alloy containing an element capable of decreasing the Curie temperature of nickel, wherein the area ratio of a Ni phase having a Ni content of 99.0 mass% or more is 13% or less and the average crystal grain diameter is 100 μm or less. It is preferred that the area ratio of a high-purity Ni phase having a Ni content of 99.5 mass% or more is 5% or less.

〔続葉有〕

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: このニッケル合金スパッタリングターゲットは、ニッケルのキュリー温度を低下させる元素を含有するニッケル合金からなり、Niの含有量が99.0mass%以上であるNi相の面積率が13%以下とされ、平均結晶粒径が100 μ m以下である。Niの含有量が99.5mass%以上である高純度Ni相の面積率が5%以下とされていることが好ましい。

明 細 書

発明の名称： ニッケル合金スパッタリングターゲット

技術分野

[0001] 本発明は、ニッケル合金薄膜を成膜する際に用いられるニッケル合金スパッタリングターゲットに関する。

本願は、２０１９年７月１２日に、日本に出願された特願２０１９－１３０５１８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] 上述のニッケル合金薄膜を成膜する場合には、例えば、特許文献１に記載されているように、所定の組成のニッケル合金からなるスパッタリングターゲットを用いたスパッタリング法が適用される。

ニッケルは強磁性体であるため、マグネトロンスパッタリング装置によって成膜する場合、ニッケル合金からなるスパッタリングターゲットが磁力によって装置に吸着してしまい、安定して成膜を行うことができなかった。

また、スパッタが進行した際に、狭いエロージョン部が形成されてしまい、スパッタリングターゲットの使用効率が低下するといった問題があった。

[0003] 特許文献１においては、ニッケルにシリコンを固溶させることによって、ニッケル合金の磁性を弱める技術が提案されている。ニッケル中にＳｉ原子が固溶することにより、Ｎｉ原子のスピン方向が変化し、磁性を弱めることが可能となる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特許第３５３２０６３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献１においては、ニッケル中にＳｉ原子を十分に固溶させることを目的として、溶解鑄造して得られたインゴットを、１０００～１２００℃と

いった高温条件で加熱して均質化熱処理を実施し、その後、熱間圧延または熱間鍛造を実施することで、スパッタリングターゲットを製造している。

[0006] 特許文献1においては、上述のように高温条件で熱処理を実施しているため、結晶粒が粗大化する。結晶粒が粗大化した場合には、固溶しなかったS iが結晶粒界に濃化し、スパッタ成膜時に異常放電が発生しやすくなり、安定してスパッタ成膜を行うことができないおそれがあった。

また、結晶粒が粗大化したスパッタリングターゲットにおいては、スパッタ面におけるスパッタレートにばらつきが生じ、成膜されたニッケル合金薄膜の膜厚が不均一となるおそれがあった。

[0007] この発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、磁性が弱められて漏れ磁場が大きく、かつ、結晶粒の粗大化が抑制されており、均一な膜厚のニッケル合金薄膜を安定して成膜することができるとともに、スパッタが進行した際に広いエロージョン部が形成され、使用効率を向上させることが可能なニッケル合金スパッタリングターゲットを提供することを課題としている。

課題を解決するための手段

[0008] 上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係るニッケル合金スパッタリングターゲットは、ニッケルのキュリー温度を低下させる元素を含有するニッケル合金からなり、Ni含有量が99.0mass%以上であるNi相の面積率が13%以下とされ、平均結晶粒径が100 μ m以下であることを特徴としている。

[0009] 本発明のニッケル合金スパッタリングターゲットによれば、ニッケルのキュリー温度を低下させる元素を含有するとともに、Niの含有量が99.0mass%以上であるNi相の面積率が13%以下とされているので、キュリー温度を低下させる元素がニッケル中に十分に固溶しており、磁性が弱められて漏れ磁場が大きくなり、マグネトロンスパッタリング装置を用いた場合でも、スパッタリングターゲットが装置に吸着することを抑制でき、安定してスパッタ成膜を行うことができる。また、スパッタが進行した際でも、

エロージョン部が比較的広く形成され、スパッタリングターゲットの使用効率を向上させることが可能となる。

[0010] さらに、平均結晶粒径が $100\mu\text{m}$ 以下とされているので、結晶粒界に、ニッケルのキュリー温度を低下させる元素が濃化することを抑制できる。これにより、異常放電の発生を抑制することができ、安定してスパッタ成膜を行うことが可能となる。また、スパッタ面におけるスパッタレートのばらつきが抑えられ、膜厚が均一なニッケル合金膜を成膜することが可能となる。また、平均結晶粒径を $100\mu\text{m}$ 以下とし、添加元素が粒界に濃化するのを抑制することで、添加元素をニッケル中に十分に固溶させることができ、より磁性を安定して弱められる。

[0011] 本発明のニッケル合金スパッタリングターゲットにおいては、Niの含有量が $99.5\text{mass}\%$ 以上である高純度Ni相の面積率が 5% 以下とされていることがより好ましい。この場合、キュリー温度を低下させる元素がニッケル中にさらに十分に固溶しており、磁性が弱められて漏れ磁場が大きくなり、マグネトロンスパッタリング装置を用いた場合でも、スパッタリングターゲットが装置に吸着することを抑制でき、さらに安定してスパッタ成膜を行うことができる。また、スパッタが進行した際でも、エロージョン部が比較的広く形成され、スパッタリングターゲットの使用効率をさらに向上させることが可能となる。前記Ni相および前記高純度Ni相の面積率は、後述する方法で測定可能である。平均結晶粒径も、後述する方法で測定可能である。

[0012] また、本発明のニッケル合金スパッタリングターゲットにおいては、ニッケルのキュリー温度を低下させる元素として、Si及びAlの一方又は両方を含み、SiとAlの合計含有量が $3\text{mass}\%$ 以上 $10\text{mass}\%$ 以下の範囲内とされていることが好ましい。この場合、Si原子及びAl原子が固溶することによって、磁性が弱められて漏れ磁場が大きくなり、マグネトロンスパッタリング装置を用いた場合でも、スパッタリングターゲットが装置に吸着することを抑制でき、安定してスパッタ成膜を行うことができる。ま

た、スパッタが進行した際でも、エロージョン部が比較的広く形成され、スパッタリングターゲットの使用効率を向上させることが可能となる。

発明の効果

[0013] 本発明のニッケル合金スパッタリングターゲットによれば、磁性が弱められて漏れ磁場が大きく、かつ、結晶粒の粗大化が抑制されており、均一な膜厚のニッケル合金薄膜を安定して成膜することができる。また、スパッタが進行した際に広いエロージョン部が形成されるから、使用効率を向上させることが可能である。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の実施形態であるニッケル合金スパッタリングターゲットの製造方法の一例を示すフロー図である。

[図2]本発明例および比較例において、矩形平板形状のニッケル合金スパッタリングターゲットにおける測定試料（サンプル）の採取位置を示す説明図である。

[図3A]本発明例2のニッケル合金スパッタリングターゲットのミクロ組織の観察写真である。

[図3B]比較例4のスパッタリングターゲットのミクロ組織の観察写真である。

[図4]本発明例および比較例において、成膜されたニッケル合金膜における膜厚の測定位置を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の一実施形態に係るニッケル合金スパッタリングターゲットについて説明する。本実施形態のニッケル合金スパッタリングターゲットの形状は限定されず、スパッタ面が矩形状をなす矩形平板型スパッタリングターゲットであってもよいし、スパッタ面が円形状をなす円板型スパッタリングターゲットであってもよい。あるいは、スパッタ面が円筒面とされた円筒型スパッタリングターゲットであってもよい。

[0016] 本実施形態のニッケル合金スパッタリングターゲットは、ニッケルのキュー

リー温度を低下させる元素を含有するニッケル合金で構成されている。ニッケルのキュリー温度を低下させる元素としては、例えば、S i , A l , T i , C r , V等が挙げられる。

[0017] 本実施形態であるニッケル合金スパッタリングターゲットにおいては、ニッケルのキュリー温度を低下させる元素として、S i , A lのいずれか一方又は両方を含有することが好ましい。S i及びA lの合計含有量は限定されないが、3 m a s s %以上1 0 m a s s %以下の範囲内とすることが好ましい。

[0018] 本実施形態であるニッケル合金スパッタリングターゲットにおいては、上述のS i , A lといったニッケルのキュリー温度を低下させる元素が、ニッケルの母相に固溶した固溶体とされている。これにより、N iの含有量が9 9 . 0 m a s s %以上であるN i相の面積率が1 3 %以下とされている。

[0019] さらに、本実施形態であるニッケル合金スパッタリングターゲットにおいては、N iの含有量が9 9 . 5 m a s s %以上である高純度N i相の面積率が5 %以下とされていることが好ましい。

[0020] そして、本実施形態であるニッケル合金スパッタリングターゲットにおいては、その平均結晶粒径が1 0 0 μ m以下とされている。

[0021] 以下に、本実施形態であるニッケル合金スパッタリングターゲットにおいて、上述のように、ニッケルのキュリー温度を低下させる元素、S i及びA lの合計含有量、N i相の面積率、高純度N i相の面積率、平均結晶粒径、を規定した理由について説明する。

[0022] (ニッケルのキュリー温度を低下させる元素)

ニッケルは、強磁性体であるため、容易に磁化する。ニッケルのキュリー温度を低下させる元素（例えばS i原子、A l原子）を固溶させることにより、N i原子のスピン方向が変化して磁性を弱めることが可能となる。

このため、本実施形態であるニッケル合金スパッタリングターゲットにおいては、ニッケルのキュリー温度を低下させる元素がニッケル中に固溶した固溶体で構成されており、磁性が十分に弱められている。

[0023] (S i 及びA l の合計含有量)

上述のように、S i 及びA l は、ニッケルのキュリー温度を低下させる元素である。S i 及びA l の合計含有量を3 m a s s %以上とすることにより、ニッケル合金スパッタリングターゲットの磁性を十分に弱めることが可能となる。一方、S i 及びA l の合計含有量を1 0 m a s s %以下とすることにより、結晶粒界でのS i 及びA l の濃化を十分に抑制することができ、スパッタ時における異常放電の発生を抑制することが可能となる。そこで、本実施形態であるニッケル合金スパッタリングターゲットにおいては、S i 及びA l の合計含有量を3 m a s s %以上1 0 m a s s %以下の範囲内に規定することが好ましい。

[0024] S i 及びA l の合計含有量の下限は、5 m a s s %以上とすることがさらに好ましく、6 m a s s %以上とすることがより好ましい。また、S i 及びA l の合計含有量の上限は、9 m a s s %以下とすることがさらに好ましい。

[0025] ニッケルのキュリー温度を低下させる元素として、さらにT i , C r , V を含む場合には、T i , C r , V の合計含有量は5 m a s s %以上1 5 m a s s %以下であってもよく、7 m a s s %以上かつ1 0 m a s s %以下であってもよい。

[0026] (N i 相の面積率)

上述のように、ニッケルの母相中に、ニッケルのキュリー温度を低下させる元素（本実施形態では、S i 及びA l ）が固溶することにより、ニッケルの磁性が弱められる。

N i の含有量が9 9 . 0 m a s s %以上であるN i 相の面積率が多くなると、ニッケルのキュリー温度を低下させる元素がニッケル中に固溶した相の面積率が少なくなり、ニッケル合金スパッタリングターゲットの磁性を十分に弱めることができないおそれがある。

そこで、本実施形態であるニッケル合金スパッタリングターゲットにおいては、N i の含有量が9 9 . 0 m a s s %以上であるN i 相の面積率を1 3

%以下に制限している。Niの含有量が99.0mass%以上であるNi相の面積率は、9%以下であることがより好ましく、7%以下であることがさらに好ましい。Niの含有量が99.0mass%以上であるNi相の面積率の下限は限定されないが、例えば1.0%以上であってもよい。

[0027] (高純度Ni相の面積率)

Niの含有量が99.5mass%以上である高純度Ni相においては、ニッケルのキュリー温度を低下させる元素が十分に固溶しておらず、ニッケルの磁性が弱められていない。

本実施形態であるニッケル合金スパッタリングターゲットにおいては、磁性を確実に弱めるために、Niの含有量が99.5mass%以上である高純度Ni相の面積率を5%以下に制限している。

Niの含有量が99.5mass%以上である高純度Ni相の面積率は、4%以下であることがより好ましく、2%以下であることがさらに好ましい。高純度Ni相の面積率の下限は限定されないが、例えば0.1%以上であってもよい。

[0028] Ni相の面積率は、次のようにして求めることができる。ニッケル合金スパッタリングターゲットのスパッタ面(円筒形など平面でない場合には平面に展開した状態を考える)にスパッタ面の中心点を通して交差する二本の仮想線を引く。これら仮想線は、スパッタ面が矩形状であるときはその対角線とし、スパッタ面が円形または楕円形であるときはスパッタ面の中心点で直交する二本の線分とする。二本の仮想線が交差する交点(1)と、各仮想線上の端部(2)、(3)、(4)、(5)の5点からサンプルを採取する。前記端部とは、仮想線の両端からその仮想線の全長の10%以内の範囲とする。採取した各サンプルをエポキシ樹脂に埋め込み、表面(スパッタ面に該当する面)を研磨加工した後、FE-EPMA(例えば日本電子株式会社製JXA-8500F)を用いて、60倍の視野(1400 μ m $\times$ 2000 μ m)でNi, Si, Alのマッピングを行う。各マッピング結果について、FE-EPMAの定量マップ機能を用いて、各ピクセル毎にNi, Si, Alの

みがあると仮定した半定量計算を行い、Ni, Si, Alのそれぞれのピクセル毎の含有量 (mass%) を示す定量マップを作成する。作成した定量マップを元に、視野内のNi含有量99.0mass%以上のNi相の面積率、及び、Ni含有量99.5mass%以上の高純度Ni相の面積率を算出する。面積率は、Ni含有量が99.0mass%以上あるいは99.5mass%以上であるピクセルの数をカウントし、視野内の全ピクセル数で割ることにより、算出する。さらに(1)～(5)での値の平均値を計算してNi相の面積率とする。

[0029] (平均結晶粒径)

ニッケル合金スパッタリングターゲットにおいて、結晶粒径が大きい場合には、固溶しなかったSi及びAl等の元素が、結晶粒界に濃化することにより、部分的に磁化しやすくなるため、スパッタ成膜時に異常放電が発生しやすくなる。また、結晶粒径が大きいと、スパッタ面におけるスパッタレートのばらつきが生じ、膜厚が不均一となるおそれがある。

このため、本実施形態であるニッケル合金スパッタリングターゲットにおいては、平均結晶粒径を100μm以下としている。ニッケル合金スパッタリングターゲットの平均結晶粒径は、90μm以下とすることが好ましく、80μm以下とすることがさらに好ましい。

[0030] 平均結晶粒径は、次のようにして求めることができる。前記Ni相の面積率を求める場合と同様に、スパッタ面に二本の仮想線を決め、これら仮想線の交点(1)と、各仮想線上の前記端部(2)、(3)、(4)、(5)の5点からサンプルを採取する。採取した各サンプルの表面(スパッタ面に該当する面)を例えばダイヤモンド砥粒で研磨加工した後、研磨された表面を、エッチング液を用いてエッチング処理する(例えば30mass%の硝酸水溶液に室温で2分間浸漬する)。次に、光学顕微鏡を用いて研磨面をミクロ観察し、JIS H 0501:1986に規定された切断法により、結晶粒径を測定する。上述(1)～(5)の5つのサンプルでそれぞれ結晶粒径を測定し、それらを平均して平均結晶粒径を算出する。

[0031] 次に、本実施形態であるニッケル合金スパッタリングターゲットの製造方法について、図1のフロー図を用いて説明する。

[0032] (溶解鑄造工程S01)

まず、原料として、Ni板と、Si、Al等の添加元素の粒をそれぞれ準備する。Ni原料の純度は99.9mass%以上であることが好ましい。また、Si原料及びAl原料の純度はそれぞれ99.9mass%以上であることが好ましい。

次に、所望のターゲット組成となるように、上述のNi原料、Si原料、Al原料を秤量する。秤量した各種原料を溶解炉によって溶解し、生成した溶湯を鑄型に出湯して、鑄塊を製造する。

溶湯状態での金属の酸化や窒化を防止するために、溶解炉としては真空溶解炉を用いることが好ましい。また、Niの炭化を防止するために、炭素質部材を用いず、セラミックス坩堝等を使用することが好ましい。

[0033] (熱間圧延工程S02)

次に、溶解鑄造工程S01で得られた鑄塊に熱間圧延を施して圧延板を製造する。熱間圧延での総圧下率は、50%以上80%以下の範囲内とすることが好ましい。この熱間圧延工程S02により、鑄造組織が破壊され、次の熱処理工程の再結晶ならびに添加元素の均一な固溶が促進される。

また、熱間圧延の温度は、500℃以上900℃以下の範囲内とすることが好ましい。圧延割れを抑制するために、500℃未満まで温度が低下した場合には、500℃以上900℃以下にまで再加熱し、圧延を行うことが好ましい。

[0034] (熱処理工程S03)

次に、熱間圧延工程S02で得られた圧延板に対して熱処理を行い、結晶粒を再結晶化する。この熱処理工程S03により、平均結晶粒径が100μm以下に調整される。平均結晶粒径が100μm以下かつNiの含有量が99.0mass%以上であるNi相の面積率を13%以下にするために、熱処理温度は、600℃以上900℃以下の範囲内とすることが好ましい。ま

た、熱処理温度での保持時間は、30分以上90分以下の範囲内とすることが好ましい。

[0035] (機械加工工程S04)

次に、熱処理工程S03を経た圧延板に対して、切削加工及び研削加工等を行い、所定形状及び所定寸法のニッケル合金スパッタリングターゲットを得る。

[0036] 以上のようにして、本実施形態であるニッケル合金スパッタリングターゲットが製造される。

[0037] 以上のような構成とされた本実施形態のニッケル合金スパッタリングターゲットによれば、平均結晶粒径が $100\mu\text{m}$ 以下とされているので、結晶粒界にSiが濃化することを抑制でき、異常放電の発生を抑制することができ、安定してスパッタ成膜を行うことが可能となる。また、スパッタ面におけるスパッタレートのはらつきが抑えられ、膜厚が均一なニッケル合金膜を成膜することが可能となる。

[0038] ニッケルのキュリー温度を低下させる元素を含有するとともに、Niの含有量が99.0mass%以上であるNi相の面積率が13%以下とされているので、キュリー温度を低下させる元素がニッケル中に十分に固溶しており、磁性が弱められて漏れ磁場が大きくなり、マグネトロンスパッタリング装置を用いた場合でも、スパッタリングターゲットが装置に吸着することを抑制でき、安定してスパッタ成膜を行うことができる。また、スパッタが進行した際でも、エロージョン部が比較的広く形成され、スパッタリングターゲットの使用効率を向上させることが可能となる。

[0039] また、本実施形態であるニッケル合金スパッタリングターゲットにおいて、Niの含有量が99.5mass%以上である高純度Ni相の面積率が5%以下に制限されている場合には、キュリー温度を低下させる元素がニッケル中にさらに十分に固溶しており、磁性が弱められて漏れ磁場が大きくなり、マグネトロンスパッタリング装置を用いた場合でも、スパッタリングターゲットが装置に吸着することを抑制でき、安定してスパッタ成膜を行うこと

ができる。また、スパッタが進行した際でも、エロージョン部が比較的広く形成され、スパッタリングターゲットの使用効率を向上させることが可能となる。

[0040] さらに、本実施形態であるニッケル合金スパッタリングターゲットにおいて、キュリー温度を低下させる元素としてS i 及びA l の一方又は両方を含み、S i 及びA l の合計含有量が3 m a s s %以上とされている場合には、ニッケル中に固溶するS i 原子及びA l 原子の量が十分に確保されることになり、磁性が弱められて漏れ磁場が大きくなり、マグネトロンスパッタリング装置を用いた場合でも、スパッタリングターゲットが装置に吸着することを抑制でき、安定してスパッタ成膜を行うことができる。また、スパッタが進行した際でも、エロージョン部が比較的広く形成され、スパッタリングターゲットの使用効率を向上させることが可能となる。

[0041] さらに、S i 及びA l の合計含有量が1 0 m a s s %以下とされている場合には、S i 及びA l を含む化合物が生成することを十分に抑制することができ、スパッタ時における異常放電の発生を抑制することが可能となり、さらに安定してスパッタ成膜を行うことができる。

[0042] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

実施例

[0043] 以下に、前述した本発明のニッケル合金スパッタリングターゲットについて評価した評価試験の結果について説明する。

[0044] 本実施形態に記載された製造方法に準じて、本発明例及び比較例のニッケル合金スパッタリングターゲットを製造した。

まず、純度99.9 m a s s %以上のN i 原料（N i 板）と、純度99.9 m a s s %以上のS i 原料（S i 粒）と、純度99.9 m a s s %以上のA l 原料（A l 粒）を準備した。

[0045] これらの原料を、表1に示す組成となるように秤量した。秤量した各種原

料を、真空溶解炉を用いて1500℃以上まで加熱して溶解し、得られた溶湯を鋳型に出湯して、鋳塊（幅155mm×厚さ40mm×長さ220mm）を得た。表1に示す条件で、熱間圧延、熱処理を実施し、矩形平板形状をなす本発明例及び比較例のニッケル合金スパッタリングターゲット（150mm×500mm×5mm厚さ）を製造した。

[0046] 上述のようにして得られたニッケル合金スパッタリングターゲットについて、成分組成、組成ばらつき、平均結晶粒径、Niの含有量99.0mass%以上のNi相の面積率、Niの含有量99.5mass%以上の高純度Ni相の面積率、漏れ磁場、比抵抗値を、以下のように評価した。評価結果を表2に示す。

また、得られたニッケル合金スパッタリングターゲットを用いて、以下のようにスパッタ成膜を行い、異常放電回数、得られたニッケル膜の膜厚ばらつき、について評価した。評価結果を表2に示す。

[0047] （成分組成／組成ばらつき）

図2に示すように、得られたニッケル合金スパッタリングターゲットのスパッタ面の対角線が交差する交点（1）と、各対角線上の角部（2）、（3）、（4）、（5）の5点から測定試料を採取し、これを酸で前処理した後、ICP分析を実施した。角部（2）、（3）、（4）、（5）は、角部から内側に向かって対角線全長の10%以内の範囲内とした。測定の結果、平均組成は、配合組成と略同等であることを確認した。

また、5つの測定試料におけるSi及びAlの分析値の最大値と最小値の差を「組成ばらつき」として表2に記載した。

[0048] （平均結晶粒径）

図2に示すように、得られたニッケル合金スパッタリングターゲットのスパッタ面の対角線が交差する交点（1）と、各対角線上の角部（2）、（3）、（4）、（5）の5点からサンプルを採取した。採取した各サンプルの表面（スパッタ面に該当する面）を研磨加工した後、研磨された表面を、エッチング液を用いてエッチング処理した。

[0049] 次に、光学顕微鏡を用いて研磨面をミクロ観察し、JIS H 0501 : 1986に規定された切断法により、結晶粒径を測定した。

上述の5つのサンプルでそれぞれ結晶粒径を測定し、平均結晶粒径を算出した。評価結果を表2に示す。また、本発明例2を図3A、比較例4のミクロ組織観察結果を図3Bにそれぞれ示す。

[0050] (Ni相／高純度Ni相の面積率)

図2に示すように、得られたニッケル合金スパッタリングターゲットのスパッタ面の対角線が交差する交点(1)と、各対角線上の角部(2)、(3)、(4)、(5)の5点からサンプルを採取した。採取した各サンプルをエポキシ樹脂に埋め込み、表面(スパッタ面に該当する面)を研磨加工した後、FE-EPMA(日本電子株式会社製JXA-8500F)を用いて、60倍の視野(1400 μ m $\times$ 2000 μ m)でNi, Si, Alのマッピングを行った。

[0051] 各マッピング結果について、装置付属ソフトの定量マップ機能を用いて、各ピクセル毎に、Ni, Si, Alのみがいると仮定した半定量計算を行い、Ni, Si, Alのそれぞれのピクセル毎の含有量(mass%)を示す定量マップを作成した。

[0052] 作成された定量マップを元に、視野内のNi含有量99.0mass%以上のNi相の面積率、及び、Ni含有量99.5mass%以上の高純度Ni相の面積率を算出した。面積率は、Ni含有量が99.0mass%以上あるいは99.5mass%以上であるピクセルの数をカウントし、視野内の全ピクセル数で割ることにより個々の測定箇所の値を算出し、さらに(1)～(5)での値の平均値を計算してNi相の面積率とした。評価結果を表2に示す。

[0053] (漏れ磁場)

非磁性体の材質(例えばアルミニウム)からなるテーブルの下に、磁束を発生させるための磁石(馬蹄形磁: Dexter社製アルニコ磁石5K215)が配置され、テーブルの上に載置されるニッケル合金スパッタリングタ

ターゲットの上側に、相対的な測定位置を調整できるホールプローブが配置され、このホールプローブにガウスメータが接続された構造の磁束測定装置を準備した。

- [0054] この磁束測定装置を用いて、ニッケル合金スパッタリングターゲットをテーブル上に載置しない状態でのテーブル上面における磁束量 A (K G) と、ニッケル合金スパッタリングターゲットをテーブル上に載置した際のニッケル合金スパッタリングターゲットの上側表面の磁束量 B (K G) を測定した。以下の式により、漏れ磁束 (%) を算出した。評価結果を表 2 に示す。

$$\text{漏れ磁束 (\%)} = B / A \times 100$$

- [0055] (比抵抗値)

ニッケル合金スパッタリングターゲットの比抵抗を、四探針法によって測定した。測定装置として、株式会社三菱ケミカルアナリテックの *L o r e s t a - G P* を使用した。評価結果を表 2 に示す。

- [0056] (異常放電)

ニッケル合金スパッタリングターゲットを無酸素銅製のバックングプレートにはんだ付けし、これをマグネトロン式の DC スパッタ装置に装着した。

次いで、以下のスパッタ条件にて、60 分間連続して、スパッタ法による成膜を実施した。このスパッタ成膜の間、DC スパッタ装置の電源に付属されたアークカウンターを用いて、異常放電の発生回数をカウントした。評価結果を表 2 に示す。

到達真空度: 5×10^{-5} Pa

Ar ガス圧: 0.3 Pa

スパッタ出力: 直流 1000 W

- [0057] (膜厚のばらつき)

ニッケル合金スパッタリングターゲットを無酸素銅製のバックングプレートにはんだ付けし、これをマグネトロン式の DC スパッタ装置に装着した。また、100 mm 角のガラス基板をマグネトロン式の DC スパッタ装置に装着した。

[0058] 次いで、以下のスパッタ条件にて、ガラス基板の表面に目標厚さ 300 nm としてニッケル合金膜を成膜した。

ターゲットーガラス基板の距離：60 mm

到達真空度： 5×10^{-5} Pa

Ar ガス圧：0.3 Pa

スパッタ出力：直流 1000 W

[0059] ガラス基板に成膜されたニッケル合金膜について、図 4 に示すように、ガラス基板の成膜面の対角線が交差する交点<1>と、各対角線上の角部<2>、<3>、<4>、<5>の 5 点で膜厚を、段差測定器を用いて測定した。角部<2>、<3>、<4>、<5>は、角部から内側に向かって対角線全長の 10% 以内の範囲内とした。測定した膜厚の平均値を求め、膜厚の測定値の最大値（最大膜厚）と最小値（最小膜厚）とを抽出し、最大膜厚と最小膜厚の差を算出した。評価結果を表 2 に示す。

[0060] （使用効率）

以下のスパッタ条件にて連続スパッタを行い、ニッケル合金スパッタリングターゲットを使用完了時（ターゲットの最も薄い箇所が 1.5 mm になるまで）の使用効率を測定した。評価結果を表 2 に示す。

到達真空度： 5×10^{-5} Pa

Ar ガス圧：0.3 Pa

スパッタ出力：直流 1000 W

使用効率は、以下の式で算出した。

使用効率 (%) = (1 - (使用後のターゲット重量 / 使用前のターゲット重量)) × 100

[0061]

[表1]

		配合組成 (mass%)			熱間圧延工程		熱処理工程	
		Si	Al	Ni	熱間圧延温度 (°C)	総加工率 (%)	保持温度 (°C)	保持時間 (h)
本発明例	1	3	—	残	800	80	800	1.0
	2	5	—	残	800	80	800	1.0
	3	10	—	残	800	80	800	1.0
	4	5	—	残	900	80	900	1.0
	5	5	—	残	500	80	500	1.0
	6	5	—	残	800	80	800	0.5
	7	5	—	残	800	80	800	2.0
	8	5	—	残	800	50	800	1.0
	9	3	—	残	800	50	800	1.0
	11	—	3	残	800	80	800	1.0
	12	—	6	残	800	80	800	1.0
	13	—	10	残	800	80	800	1.0
	14	—	6	残	900	80	900	1.0
	15	—	6	残	500	80	500	1.0
	16	—	6	残	800	80	800	0.5
	17	—	6	残	800	80	800	2.0
	18	—	6	残	800	50	800	1.0
	19	—	3	残	800	50	800	1.0
	21	1.5	1.5	残	800	80	800	1.0
	22	3	3	残	800	80	800	1.0
	23	5	5	残	800	80	800	1.0
	24	12	—	残	800	80	800	1.0
	25	—	12	残	800	80	800	1.0
比較例	1	—	—	残	800	80	800	1.0
	2	5	—	残	1000	80	1000	1.0
	3	5	—	残	450	80	—	—
	4	3	—	残	800	20	800	1.0
	5	—	6	残	1000	80	1000	1.0
	6	—	6	残	450	80	—	—
	7	—	3	残	800	20	800	1.0

[0062]

[表2]

		組成 ばらつき (mass%)	平均結晶 粒径 (μm)	Ni相の 面積率 (%)	高純度 Ni相の 面積率 (%)	漏れ磁束 (%)	比抵抗 ($\times 10^6 \Omega \text{cm}$)	異常放電 発生回数 (回)	膜厚差 (nm)	使用効率 (%)
本 発 明 例	1	0.2	79	9.5	2.1	57	32	4	35	21
	2	0.3	80	6.3	2.3	100	38	2	12	32
	3	0.3	75	2.1	0.7	100	60	1	15	30
	4	0.2	95	5.9	1.7	100	37	2	18	31
	5	0.3	62	7.0	3.2	100	38	0	15	30
	6	0.1	58	7.2	2.3	92	38	3	31	27
	7	0.2	86	5.9	1.9	100	39	1	16	31
	8	0.4	84	6.4	2.1	100	38	1	17	31
	9	0.3	88	12.8	6.1	48	30	2	20	19
	11	0.2	21	9.6	2.2	48	22	5	37	21
	12	0.1	34	6.2	2.3	100	45	1	13	30
	13	0.3	45	2.4	0.6	100	66	2	14	32
	14	0.2	40	5.8	1.5	100	43	0	22	31
	15	0.3	31	7.2	3.1	100	42	1	16	29
	16	0.3	35	7.1	2.1	87	40	2	34	26
	17	0.1	41	6.1	2.2	100	42	1	18	30
	18	0.4	35	6.7	1.8	100	44	1	21	30
	19	0.2	31	12.4	5.5	45	21	1	20	19
	21	0.2	66	9.6	3.1	67	35	5	36	24
	22	0.1	72	6.2	2.7	100	47	2	18	30
	23	0.3	78	2.4	0.8	100	64	1	22	31
	24	0.3	56	1.7	0.4	100	93	26	32	31
	25	0.3	43	1.6	0.3	100	76	22	31	31
比 較 例	1	—	75	100	100	22	8	2	41	15
	2	0.3	364	8.5	3.2	100	40	10	51	31
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	0.6	99	16.3	4.5	25	38	5	45	16
	5	0.3	157	8.9	3.4	100	38	16	48	30
	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	7	0.7	75	15.8	4.8	25	43	2	47	16

[0063] ニッケルのキュリー温度を低下させる元素を含有していない比較例1においては、Ni相及び高純度Ni相の面積率が100%となった。また、漏れ磁束が22%と低くなり、磁性を弱めることができなかった。さらに、膜厚

差が大きくなり、膜の均一性が低下した。また、スパッタリングターゲットの使用効率が15%と低くなった。

[0064] 熱間圧延工程の熱間圧延温度及び熱処理工程の熱処理温度が1000℃とされた比較例2及び比較例5においては、平均結晶粒径が100 μ mを超えて粗大化した。特に、比較例2では、364 μ mと著しく粗大化した。このため、スパッタ成膜時における異常放電回数が多くなった。また、膜厚差が大きくなり、膜の均一性が低下した。

[0065] 熱間圧延工程の熱間圧延温度が450℃とされた比較例3及び比較例6においては、熱間圧延時に割れが生じた。このため、熱間加工後の工程及び評価を中止した。熱間圧延工程の総加工率が20%とされた比較例4及び比較例7においては、Ni相の面積率が13%を超えており、漏れ磁束が25%となった。また、膜厚差が大きくなり、膜の均一性が低下した。さらに、スパッタリングターゲットの使用効率が16%と低くなった。

[0066] これに対して、ニッケルのキュリー温度を低下させる元素であるSi及びAlを含有し、Ni含有量が99.0mass%以上であるNi相の面積率が13%以下とされ、平均結晶粒径が100 μ m以下とされた本発明例1-25においては、異常放電回数が少なく、かつ、膜厚差が小さく抑えられていた。また、スパッタリングターゲットの使用効率が19%以上であった。

[0067] 以上のことから、本発明例によれば、磁性が弱められて漏れ磁場が大きく、かつ、結晶粒の粗大化が抑制されており、均一な膜厚のニッケル合金薄膜を安定して成膜することができた。また、スパッタが進行した際に広いエロージョン部が形成され、使用効率を向上させることが可能なニッケル合金スパッタリングターゲットを提供可能であることが確認された。

産業上の利用可能性

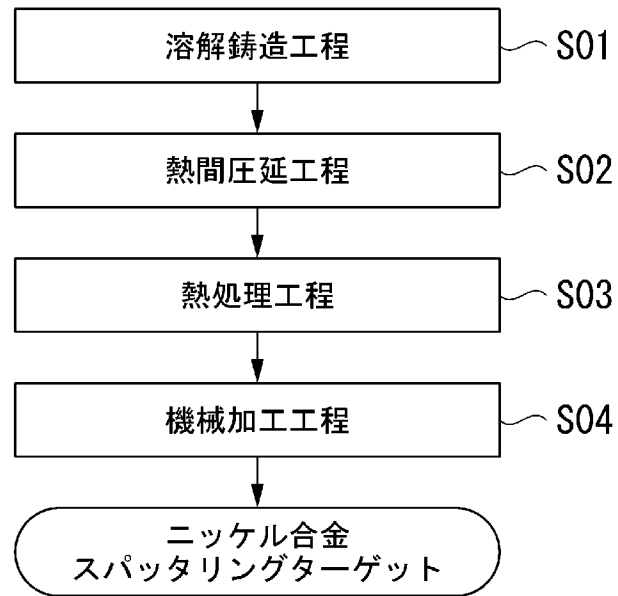
[0068] 本発明によれば、磁性が弱められて漏れ磁場が大きく、かつ、結晶粒の粗大化が抑制されており、均一な膜厚のニッケル合金薄膜を安定して成膜することができる。また、スパッタが進行した際に広いエロージョン部が形成され、使用効率を向上させることが可能なニッケル合金スパッタリングターゲット

ットを提供することができる。したがって、本発明は産業上の利用が可能である。

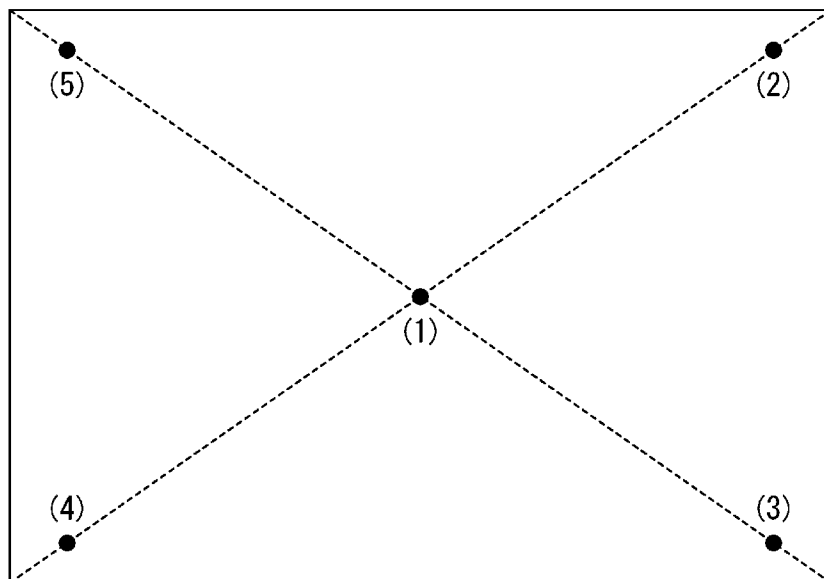
請求の範囲

- [請求項1] ニッケルのキュリー温度を低下させる元素を含有するニッケル合金からなり、
- Niの含有量が99.0mass%以上であるNi相の面積率が13%以下とされ、
- 平均結晶粒径が100 μ m以下であることを特徴とするニッケル合金スパッタリングターゲット。
- [請求項2] Niの含有量が99.5mass%以上である高純度Ni相の面積率が5%以下とされていることを特徴とする請求項1に記載のニッケル合金スパッタリングターゲット。
- [請求項3] ニッケルのキュリー温度を低下させる元素として、Si及びAlの一方又は両方を含み、SiとAlの合計含有量が3mass%以上10mass%以下の範囲内とされていることを特徴とする請求項1に記載のニッケル合金スパッタリングターゲット。
- [請求項4] ニッケルのキュリー温度を低下させる元素として、Si及びAlの一方又は両方を含み、SiとAlの合計含有量が3mass%以上10mass%以下の範囲内とされていることを特徴とする請求項2に記載のニッケル合金スパッタリングターゲット。

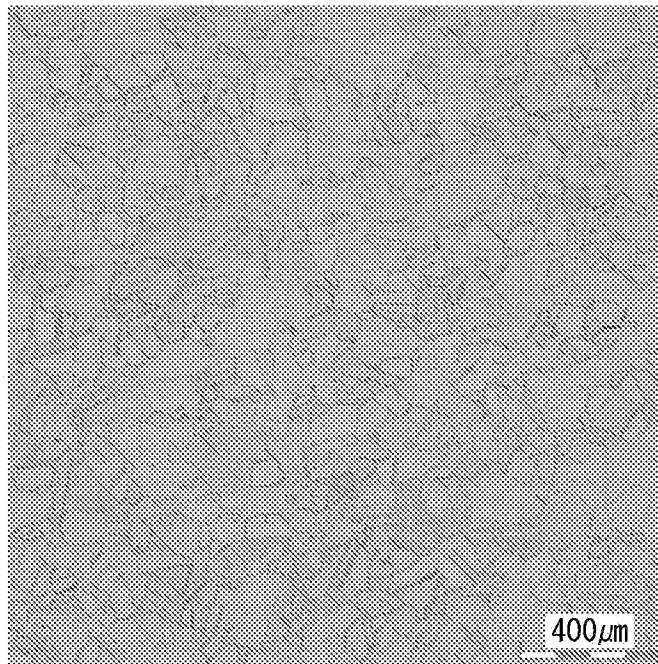
[図1]



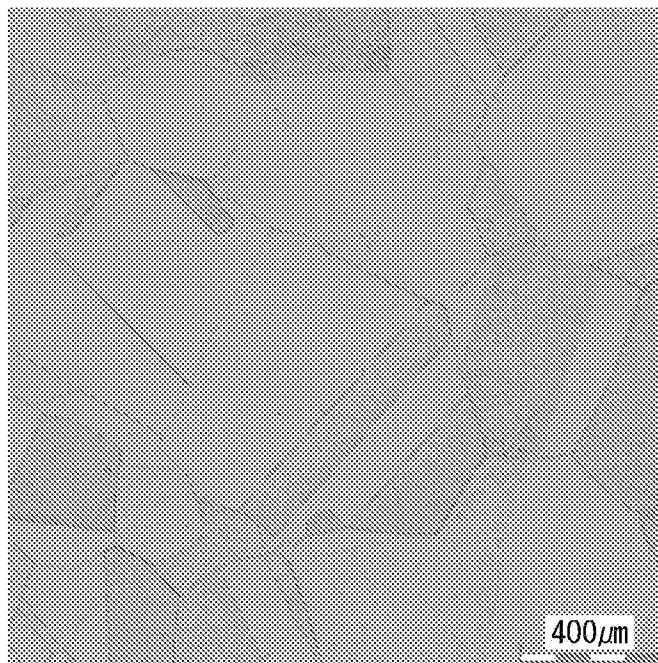
[図2]



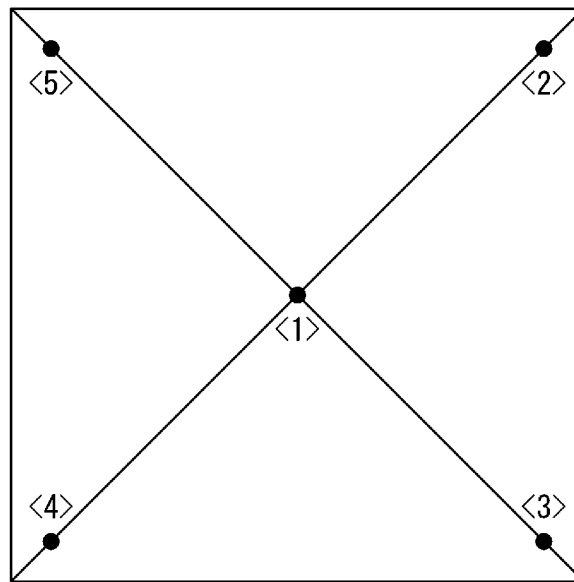
[図3A]



[図3B]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/024031

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C23C14/34 (2006.01) i, C22C19/03 (2006.01) i, C22F1/00 (2006.01) i, C22F1/10 (2006.01) i

FI: C23C14/34A, C22C19/03M, C22F1/00604, C22F1/00613, C22F1/00623, C22F1/00661Z, C22F1/00681, C22F1/00682, C22F1/00683, C22F1/00684C, C22F1/00691B, C22F1/00691C, C22F1/00694A, C22F1/00694B, C22F1/10A, C22F1/00611

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)

Int.Cl. C23C14/34, C22C19/03, C22F1/00, C22F1/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-79941 A (HITACHI METALS LTD.) 23.04.2015 (2015-04-23), claim 7	1-4
A	JP 63-79933 A (HITACHI, LTD.) 09.04.1988 (1988-04-09), page 4, upper left column, line 1 to upper right column, line 14	1-4
A	JP 2005-500434 A (PRAXAIR S.T. TECHNOLOGY, INC.) 06.01.2005 (2005-01-06), claim 1	1-4
A	JP 2006-322039 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 30.11.2006 (2006-11-30), claim 1	1-4
A	JP 54-24231 A (MOTOROLA INC.) 23.02.1979 (1979-02-23), page 3, upper left column, line 8 to lower left column, line 17	1-4

☐ 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
06.08.2020

Date of mailing of the international search report
18.08.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/024031

JP 2015-79941 A	23.04.2015	CN 104425416 A claim 7
JP 63-79933 A	09.04.1988	(Family: none)
JP 2005-500434 A	06.01.2005	US 2002/0159911 A1 claim 1
JP 2006-322039 A	30.11.2006	CN 1865490 A claim 1
JP 54-24231 A	23.02.1979	US 4094761 A column 3, line 14 to column 4, line 6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 14/34(2006.01)i; C22C 19/03(2006.01)i; C22F 1/00(2006.01)i; C22F 1/10(2006.01)i FI: C23C14/34 A; C22C19/03 M; C22F1/00 604; C22F1/00 613; C22F1/00 623; C22F1/00 661Z; C22F1/00 681; C22F1/00 682; C22F1/00 683; C22F1/00 684C; C22F1/00 691B; C22F1/00 691C; C22F1/00 694A; C22F1/00 694B; C22F1/10 A; C22F1/00 611																				
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）） C23C14/34; C22C19/03; C22F1/00; C22F1/10 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-79941 A（日立金属株式会社）23.04.2015（2015-04-23） 請求項7</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 63-79933 A（株式会社日立製作所）09.04.1988（1988-04-09） 4 ページ左上欄1行目-右上欄14行目</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2005-500434 A（ブラクスエアー エス ティー テクノロジー インコーポレイ テッド）06.01.2005（2005-01-06） 請求項1</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2006-322039 A（住友金属鉱山株式会社）30.11.2006（2006-11-30） 請求項1</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 54-24231 A（モトローラ・インコーポレーテッド）23.02.1979（1979-02-23） 3 ページ左上欄8行目-左下欄17行目</td> <td>1-4</td> </tr> </tbody> </table> ☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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			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	A	JP 2015-79941 A（日立金属株式会社）23.04.2015（2015-04-23） 請求項7	1-4	A	JP 63-79933 A（株式会社日立製作所）09.04.1988（1988-04-09） 4 ページ左上欄1行目-右上欄14行目	1-4	A	JP 2005-500434 A（ブラクスエアー エス ティー テクノロジー インコーポレイ テッド）06.01.2005（2005-01-06） 請求項1	1-4	A	JP 2006-322039 A（住友金属鉱山株式会社）30.11.2006（2006-11-30） 請求項1	1-4	A	JP 54-24231 A（モトローラ・インコーポレーテッド）23.02.1979（1979-02-23） 3 ページ左上欄8行目-左下欄17行目	1-4
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																		
A	JP 2015-79941 A（日立金属株式会社）23.04.2015（2015-04-23） 請求項7	1-4																		
A	JP 63-79933 A（株式会社日立製作所）09.04.1988（1988-04-09） 4 ページ左上欄1行目-右上欄14行目	1-4																		
A	JP 2005-500434 A（ブラクスエアー エス ティー テクノロジー インコーポレイ テッド）06.01.2005（2005-01-06） 請求項1	1-4																		
A	JP 2006-322039 A（住友金属鉱山株式会社）30.11.2006（2006-11-30） 請求項1	1-4																		
A	JP 54-24231 A（モトローラ・インコーポレーテッド）23.02.1979（1979-02-23） 3 ページ左上欄8行目-左下欄17行目	1-4																		
国際調査を完了した日 06.08.2020		国際調査報告の発送日 18.08.2020																		
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 神▲崎▼ 賢一 4G 6109 電話番号 03-3581-1101 内線 3416																		

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/024031

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2015-79941	A	23.04.2015	CN 104425416 A 請求項 7	
JP	63-79933	A	09.04.1988	(ファミリーなし)	
JP	2005-500434	A	06.01.2005	US 2002/0159911 A1 請求項 1	
JP	2006-322039	A	30.11.2006	CN 1865490 A 請求項 1	
JP	54-24231	A	23.02.1979	US 4094761 A 3 カラム 1 4 行目 - 4 カラ ム 6 行目	