(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
2018年9月27日(27.09.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/174019 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01)　*C22C 28/00* (2006.01)
B22F 3/15 (2006.01)　*H01L 31/18* (2006.01)
C22C 1/05 (2006.01)　*H01L 31/0749* (2012.01)
C22C 9/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2018/010847

(22) 国際出願日：　2018年3月19日(19.03.2018)

(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 2017-057334　2017年3月23日(23.03.2017)　JP
特願 2018-024509　2018年2月14日(14.02.2018)　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：橋本 周(**HASHIMOTO Shu**)；〒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). 梅本 啓太(**UMEMOTO Keita**)；〒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). 塩野 一郎(**SHIONO Ichiro**)；〒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).

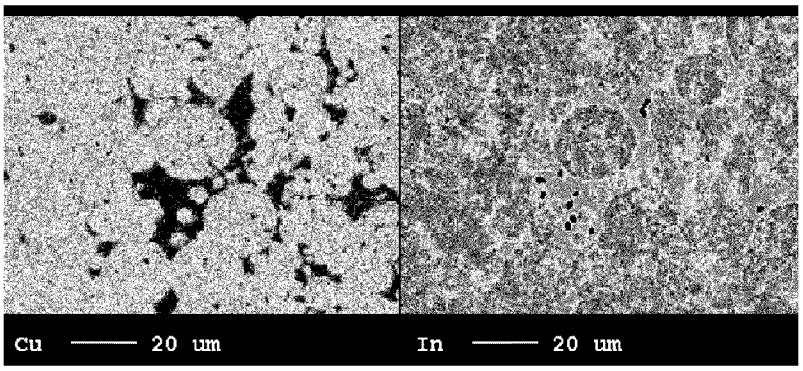
(74) 代理人：松沼 泰史，外(**MATSUNUMA Yasushi** et al.)；〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(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, 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,

(54) **Title:** SINTERED IN-CU SPUTTERING TARGET AND METHOD OF MANUFACTURING SINTERED IN-CU SPUTTERING TARGET

(54) 発明の名称：Ｉｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲット及びＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットの製造方法



(57) **Abstract:** Provided is a sintered In-Cu sputtering target characterized by having a composition containing In in the range of 10-90 at.%, with the remainder being Cu and unavoidable impurities, and by having a theoretical density ratio of at least 97% and a variation in density of no more than 2%.

(57) 要約：Ｉｎを１０原子％以上９０原子％以下の範囲で含有し、残部がＣｕ及び不可避不純物からなる組成を有し、理論密度比が９７％以上であって、密度のばらつきが２％以内であることを特徴とするＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲット。

［続葉有］

WO 2018/174019 A1

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)）

明　細　書

発明の名称 ：

Ｉｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲット及びＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、Ｉｎ－Ｃｕ合金の薄膜を成膜する際に用いられるＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲット、及びこのＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットの製造方法に関するものである。

本願は、２０１７年３月２３日に日本に出願された特願２０１７－０５７３３４号及び２０１８年２月１４日に日本に出願された特願２０１８－０２４５０９号について優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、化合物半導体からなる薄膜太陽電池として、Ｃｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ系合金薄膜からなる光吸収層を備えたＣＩＧＳ系太陽電池が広く提供されている。

ここで、Ｃｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ系合金薄膜からなる光吸収層を形成する方法として、蒸着法により成膜する方法が知られている。蒸着法によって成膜された光吸収層を備えた太陽電池は、エネルギー交換効率が高いといった利点を有しているものの、成膜速度が遅く、生産効率が低いといった問題があった。

[0003] そこで、Ｃｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ系合金薄膜からなる光吸収層を形成する方法として、ＩｎとＣｕとＧａを含む薄膜又はこれらの元素を含む薄膜の積層膜を形成し、この薄膜又は積層膜をＳｅ雰囲気中で熱処理してセレン化する方法が提供されている。ＩｎとＣｕとＧａを含む薄膜又はこれらの元素を含む薄膜の積層膜を形成する際には、各元素を含有したスパッタリングターゲットを用いたスパッタ法が適用される。

[0004] ここで、特許文献１には、０．５～７．５ａｔ％のＣｕを含むインジウム

ターゲットが提案されている。特許文献１には、インジウムターゲットの製造方法として、０．５～７．５ａｔ％のＣｕを含むインジウム合金を溶解鋳造する鋳造法が開示されている。

特許文献２には、３０～８０原子％のＣｕを含むＩｎ－Ｃｕ合金スパッタリングターゲットが提案されている。この特許文献２の実施例では、純Ｉｎターゲットに Ｃｕチップをチップオンしたスパッタリングを行ってＩｎ－Ｃｕ合金膜を成膜している。

[0005] 特許文献３には、銅とインジウムを含むスパッタリングターゲットの表面に、銅とインジウムを含む第１の相を有する粉末を冷間静水圧プレスして、修復されたターゲットを形成する方法が開示されている。この特許文献３の実施例では、銅とインジウムとガリウムを含む粉末が用いられている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開２０１２－０５２１９０号公報（Ａ）

特許文献2：日本国特開２０１２－０７９９９７号公報（Ａ）

特許文献3：日本国特表２０１４－５０３６８７号公報（Ａ）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところで、特許文献１に記載されたインジウムターゲットにおいては、Ｃｕの含有量が少なく、Ｉｎ単体相が多く存在している。インジウムは、常温で非常に柔らかいことから、切削加工した際に、加工屑がターゲット表面に付着してしまう。このため、切削時に切削油を多量に供給したり、加工速度を遅くしたりする必要があった。

しかしながら、切削油を多量に供給した場合には、切削油成分が不純物として成膜した膜に混入するおそれがあった。切削油を除去するために洗浄工程を追加した場合には、工程が増え、生産コストが増大してしまう。また、加工速度を遅くした場合には、生産効率が低下してしまうといった問題があ

った。

[0008] また、Ｉｎ－Ｃｕスパッタリングターゲットの製造方法として、特許文献１に記載されている鋳造法では、Ｃｕの一部が溶け残って異相となり易く、得られるインジウムターゲットに組成の偏析が生じ、密度のばらつきが大きくなるおそれがある。Ｉｎ－Ｃｕスパッタリングターゲットに組成の偏析が生じ、密度のばらつきが大きいと、スパッタ時に異常放電が発生し易くなり、また成膜されたＩｎ－Ｃｕ合金薄膜の組成ずれが生じる原因となるおそれがある。

[0009] 特許文献２に記載されている純ＩｎターゲットにＣｕチップをチップオンしたスパッタリングでは、純Ｉｎターゲットの部分とＣｕチップの部分とでは導電性や密度が異なる。このため、スパッタ時に異常放電が発生し易くなり、また成膜レートが不安定となるので、成膜されたＩｎ－Ｃｕ合金薄膜の組成ずれや膜厚のばらつきが生じる原因となるおそれがある。

特許文献３に記載されているＣｕとＩｎを含む第１の相を有する粉末は、その粉末の組成によっては粉末単独では焼結しにくく、ターゲットの密度のばらつきが大きくなる場合があった。密度のばらつきが大きくなると、スパッタ時に異常放電が発生しやすくなり、また成膜レートが不安定となるので、成膜されたＩｎ－Ｃｕ合金薄膜の組成ずれや膜厚のばらつきが生じる原因となるおそれがある。

[0010] 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、加工性に優れるとともに、スパッタ時の異常放電の発生を抑制することが可能なＩｎ－Ｃｕスパッタリングターゲット、及びこのＩｎ－Ｃｕスパッタリングターゲット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

[0011] 上記課題を解決するために、本発明の一態様のＩｎ－Ｃｕスパッタリングターゲット（以下、「本発明のＩｎ－Ｃｕスパッタリングターゲット」と称します）は、Ｉｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットであり、Ｉｎを１０原子％以上９０原子％以下の範囲で含有し、残部がＣｕおよび不可避不純

物からなる組成を有し、理論密度比が９７％以上であって、密度のばらつきが２％以内であることを特徴としている。

[0012] 上述の構成のｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットによれば、比較的柔らかいＩｎを１０原子％以上含有するので、１ｍｍを超える粗大なチッピング（欠け）の発生を抑制できるとともに、チッピング跡に起因する異常放電の発生を抑制することができ、またターゲットの密度が高くなる。一方、Ｉｎの含有量が９０原子％以下とされているので、切削加工などの加工によって発生する加工屑の発生量が少なくなり、ターゲット表面に加工屑が付着しにくくなる。よって、加工性が優れたものとなる。

さらに、理論密度比が９７％以上と高く、緻密で、空孔が少ないためスパッタ時の異常放電や割れの発生を抑制することができる。またさらに、密度のばらつきが２％以内と低く、組成の均一性が高いので、スパッタ時の異常放電の発生をより抑制することができるとともに、成膜レートが安定するので、成膜されたＩｎ－Ｃｕ合金薄膜は組成や膜厚が均一となり易くなる。

[0013] ここで、本発明のＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットにおいては、Ｉｎの含有量のばらつきが３％以内とされていることが好ましい。

この場合は、Ｉｎの含有量のばらつきが３％以内と少ないので、スパッタ時の異常放電の発生がさらに抑制されるとともに、成膜したＩｎ－Ｃｕ合金薄膜の組成がより均一になり易くなる。

[0014] また、本発明のＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットにおいては、Ｉｎ単体相と、ＣｕＩｎ化合物相とが存在し、前記Ｉｎ単体相は最大粒子径が１ｍｍ以下であることが好ましい。

この場合、Ｉｎ単体相の最大粒子径が１ｍｍ以下と比較的微細とされているので、スパッタによってスパッタ面が消費された場合でも、スパッタ面の凹凸が抑えられ、スパッタ時の異常放電の発生を抑制することができる。

[0015] さらに、本発明のＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットにおいては、さらにＮａ化合物としてＮａＦ、ＮａＣｌ、Ｎａ２Ｓ、Ｎａ２Ｓｅのうちの１種又は２種以上を含有し、このＮａ化合物の最大粒子径が１５μｍ以下

とされていることが好ましい。

この場合、上述のＮａ化合物を含有しているので、アルカリ金属であるＮａを含むＩｎ－Ｃｕ合金薄膜を成膜することができる。また、Ｎａ化合物の最大粒子径が１５μｍ以下とされているので、スパッタ時の異常放電の発生を抑制できる。

[0016] またさらに、本発明のＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットにおいては、さらにＫ化合物としてＫＦ、ＫＣｌ、Ｋ２Ｓ、Ｋ２Ｓｅのうちの１種又は２種以上を含有し、このＫ化合物の最大粒子径が１５μｍ以下とされていることが好ましい。

この場合、上述のＫ化合物を含有しているので、アルカリ金属であるＫを含むＩｎ－Ｃｕ合金薄膜を成膜することができる。また、Ｋ化合物の最大粒子径が１５μｍ以下とされているので、スパッタ時の異常放電の発生を抑制できる。

[0017] 本発明の他態様のＩｎ－Ｃｕスパッタリングターゲットの製造方法（以下、「本発明のＩｎ－Ｃｕスパッタリングターゲットの製造方法」と称する）は、上述のＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットの製造方法であって、Ｉｎを１０原子％以上９０原子％以下の範囲で含有し、残部がＣｕ及び不可避不純物からなる組成を有し、Ｘ線回折パターンにおけるＩｎ単体相の（１１０）面に帰属されるピーク強度をＩ（Ｉｎ）、Ｃｕ単体相の（１１１）面に帰属されるピーク強度をＩ（Ｃｕ）、Ｃｕ７Ｉｎ３相の（－２３２）面に帰属されるピーク強度をＩ（Ｃｕ７Ｉｎ３）、Ｃｕ１Ｉｎ１相の（２００）面に帰属されるピーク強度をＩ（Ｃｕ１Ｉｎ１）、Ｃｕ１１Ｉｎ９相の（３１３）面に帰属されるピーク強度をＩ（Ｃｕ１１Ｉｎ９）、Ｎａ化合物に起因する最大ピーク強度Ｉ（Ｎａ化合物）、Ｋ化合物相に起因する最大ピーク強度Ｉ（Ｋ化合物）とした場合に、下記の式（１）によって算出されるＩｎ単体相の存在量が５％以上８５％以下である原料粉を準備する原料粉準備工程と、

Ｉｎ単体相の存在量（％）＝［Ｉ（Ｉｎ）／｛Ｉ（Ｃｕ７Ｉｎ３）＋Ｉ（

Ｃｕ１Ｉｎ１）＋Ｉ（Ｃｕ１１Ｉｎ９）＋Ｉ（Ｉｎ）＋Ｉ（Ｃｕ）＋Ｉ（Ｎａ化合物）＋Ｉ（Ｋ化合物）｝］×１００・・・（１）

前記原料粉を９０℃以上１４０℃以下の温度で静水圧加圧して、焼結させる焼結工程と、を備えていることを特徴としている。

[0018] この構成のＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットの製造方法によれば、原料粉が、融点が低いＩｎ単体相を含むので、焼結工程において、Ｉｎ単体相のＩｎが比較的均一に原料粉全体に拡散しやすい。このＩｎが原料粉全体に拡散することによって、緻密でかつ密度のばらつきが小さいＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットを得ることが可能となる。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、加工性に優れるとともに、スパッタ時の異常放電の発生を抑制することが可能なＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲット、及びこのＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の一実施形態に係るＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットの元素分布図の一例である。

[図2]スパッタ面が矩形であるＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットにおけるＩｎ含有量および密度の測定位置を示す説明図である。

[図3]スパッタ面が円形であるＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットにおけるＩｎ含有量および密度の測定位置を示す説明図である。

[図4]本発明の一実施形態に係るＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットの製造方法を示すフロー図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下に、本発明の実施形態であるＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲット、及び、Ｉｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットの製造方法について、添付した図面を参照して説明する。

[0022] 本実施形態に係るＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットは、Ｉｎを

１０原子％以上９０原子％以下の範囲で含有し、残部がＣｕ及び不可避不純物からなる組成を有する。Ｉｎの含有量のばらつきは３％以内とされている。

さらに、理論密度比（上述の組成比から算出される理論密度に対する相対密度）が９７％以上であって、密度のばらつきが２％以内とされている。

[0023] そして、本実施形態に係るＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットにおいては、Ｉｎ単体相とＣｕＩｎ化合物相とが存在している。図１は、本発明の一実施形態に係るＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットの元素分布図の一例であり、左図の白色の領域はＣｕＩｎ化合物相、左図の黒色の領域はＩｎ単体相を表している。図１に示すように、Ｉｎ単体相は、Ｉｎは検出されるが、Ｃｕが検出されない領域を意味し、ＣｕＩｎ化合物相は、ＩｎとＣｕとが検出される領域を意味する。ＣｕＩｎ化合物相を構成するＣｕＩｎ化合物は、Ｃｕ７Ｉｎ３、Ｃｕ１Ｉｎ１、Ｃｕ１１Ｉｎ９等である。

ここで、Ｉｎ単体相の最大粒子径は１ｍｍ以下とされている。また、ＣｕＩｎ化合物相の最大粒子径は１５０μｍ以下とされている。

[0024] また、本実施形態においては、さらにＮａ化合物としてＮａＦ、ＮａＣｌ、Ｎａ２Ｓ、Ｎａ２Ｓｅのうちの１種又は２種以上を含有し、このＮａ化合物の最大粒子径が１５μｍ以下とされていてもよい。異常放電の抑制から、Ｎａ化合物の最大粒子径は、好ましくは１０μｍ以下、より好ましくは５μｍ以下である。

また、さらにＫ化合物としてＫＦ、ＫＣｌ、Ｋ２Ｓ、Ｋ２Ｓｅのうちの１種又は２種以上を含有し、このＫ化合物の最大粒子径が１５μｍ以下とされていてもよい。異常放電の抑制から、Ｋ化合物の最大粒子径は、好ましくは１０μｍ以下、より好ましくは５μｍ以下である。

[0025] 以下に、本実施形態であるＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットにおいて、Ｉｎの含有量とそのばらつき、理論密度比、密度のばらつき、Ｉｎ単体相とＣｕＩｎ化合物相の最大粒子径、Ｎａ化合物およびＫ化合物について、上述のように規定した理由について説明する。

[0026] （Ｉｎの含有量：１０原子％以上９０原子％以下）

ＩｎにＣｕを添加することにより、Ｉｎよりも硬いＣｕＩｎ化合物相が形成され、切削加工性を大幅に向上させることが可能となる。また、結晶粒径を微細化させることが可能となる。

ここで、Ｉｎの含有量が１０原子％未満であると、Ｉｎ単体相が少なくなり、ターゲットの高密度が困難となるおそれがある。また、ターゲットが硬くなりすぎて、切削加工時に粗大なチッピングが発生する原因となる。また、このチッピング跡に起因する異常放電が発生するおそれがある。

一方、Ｉｎの含有量が９０原子％を超えると、ＣｕＩｎ化合物相が十分に形成されず、切削加工性を向上させることができないおそれがある。

このような理由から、本実施形態においては、Ｉｎの含有量を１０原子％以上９０原子％以下の範囲内に設定している。異常放電発生の抑制の理由から、Ｉｎの含有量は、好ましくは２０原子％以上８０原子％以下である。

[0027] （Ｉｎの含有量のばらつき：３％以内）

Ｉｎの含有量のばらつきを小さくすることによって、膜組成が均一なＩｎ－Ｃｕ合金薄膜を成膜することができる。

ここで、Ｉｎの含有量のばらつきが３％を超えると、成膜されるＩｎ－Ｃｕ合金薄膜の組成のばらつきが大きくなるおそれがある。

[0028] ここで、本実施形態においては、Ｉｎ含有量のばらつきは、例えば、Ｉｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットのスパッタ面が図２に示すように、矩形の場合には、次のようにして測定する。スパッタ面の向かい合う角部を結ぶ対角線が交差する交点（１）と、各対角線上の角部から対角線の全長の１０％以内の位置にある（２）、（３）、（４）、（５）の５点において、一辺の長さがスパッタ面の短辺の長さの５％となるように正方形状に切断して、立方体状のターゲット片を切り出す。切り出した立方体状のターゲット片を厚さ方向に３等分して、合計１５個の薄型立方体状のターゲット片を得る。得られた薄型立方体状のターゲット片をそれぞれ分析試料として、Ｉｎ含有量をＩＣＰ－ＡＥＳ法により測定する。測定したＩｎ含有量の平均値を

算出し、また測定したＩｎ含有量の最大値と最小値をそれぞれ抽出する。Ｉｎ含有量のばらつきは、下記の式により求めた値とする。

Ｉｎ含有量のばらつき（％）＝｛（Ｉｎ含有量の最大値－Ｉｎ含有量の最小値）／Ｉｎ含有量の平均値｝×１００

[0029] なお、Ｉｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットのスパッタ面が図３に示すように、円形の場合には、分析試料として用いる薄型立方体状のターゲット片は次のようにして作製する。スパッタ面の中心（１）と、スパッタ面の中心を通過するとともに互いに直交する２本の直線上の外周部分から対角線の全長の１０％以内の位置にある（２）、（３）、（４）、（５）の５点において、一辺の長さが、スパッタ面の直径の長さに対して５％となるように正方形状に切断して、立方体状のターゲット片を切り出す。切り出した立方体状のターゲット片を厚さ方向に３等分して、合計１５個の薄型立方体状のターゲット片を得る。

[0030]（理論密度比：９７％以上）

Ｉｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットの理論密度比が９７％未満であると、空孔が多く存在することになり、スパッタ時に異常放電や割れが発生しやすくなるおそれがある。そこのため、本実施形態においては、理論密度比を９７％以上に規定している。理論密度比は、通常１００％以下である。

[0031] ここで、本実施形態において、理論密度は、下記の式により求めた値である。

理論密度比（％）＝（測定密度／理論密度）×１００

[0032] なお、「測定密度」は、アルキメデス法を用いて測定する。

理論密度は、Ｉｎ、Ｃｕ、ＣｕＩｎ化合物の含有量比によって変動する。このため、本実施形態においては、ＩｎとＣｕの含有量比が、Ｉｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットと同じ割合の溶湯を溶製し、これを鋳造して徐冷（冷却速度５℃／ｍｉｎ以下）することで得られた無欠陥の鋳塊（１０ｃｍ×１０ｃｍ×１０ｃｍ）の密度を測定し、その値を「理論密度」とする

。無欠陥の鋳塊であるか否かの確認は目視で行う。

[0033] Ｉｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットがＮａ化合物、Ｋ化合物を含む場合は、これらの含有量によって、理論密度は変動する。このため、本実施形態においては、Ｎａ化合物、Ｋ化合物を含む場合は、ＩｎＣｕ、Ｎａ化合物、Ｋ化合物のそれぞれの理論密度と含有量から理論密度を算出する。例えば、Ｎａ化合物としてＮａＦ、Ｋ化合物としてＫＦを含むＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットの理論密度は、下記の方法により算出できる。

まず、ＩｎＣｕ（Ｎａ化合物とＫ化合物を除いたＩｎとＣｕの含有量比のＩｎＣｕ）の理論密度を上記の方法で測定し、その値をＤａ（ｇ／ｃｍ３）とする。また、ＮａＦの理論密度を２．７９（ｇ／ｃｍ３）、ＫＦの理論密度を２．４８（ｇ／ｃｍ３）とする。そして、Ｉｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲット中のＩｎＣｕの含有量をＷａ（ｗｔ％）、ＮａＦの含有量をＷｂ（ｗｔ％）、ＫＦの含有量をＷｃ（ｗｔ％）とし理論密度Ｄｂ（ｇ／ｃｍ３）を下記の計算式より算出する。

Ｄｂ＝１００／｛（Ｗａ／Ｄａ）＋（Ｗｂ／２．７９）＋（Ｗｃ／２．４８）｝

[0034]（密度のばらつき：２％以下）

Ｉｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットの密度のばらつきを小さくすることによって、スパッタ時の異常放電の発生がより抑制され、またスパッタ時の成膜レートが安定する。

密度のばらつきが大きくなりすぎると、スパッタ時に異常放電が発生し易くなり、またスパッタ時の成膜レートが不安定となり、成膜されたＩｎ－Ｃｕ合金薄膜は組成や膜厚が不均一となるおそれがある。このため、本実施形態においては、Ｉｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットの密度のばらつきを２％以下と設定している。異常放電発生の抑制の理由から、密度のばらつきは、好ましくは１．５％以下、より好ましくは１％以下である。

[0035] ここで、本実施形態において、密度のばらつきは、例えば、Ｉｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットのスパッタ面が図２に示すように、矩形の場

合には、次のように測定する。スパッタ面の向かい合う角部を結ぶ対角線が交差する交点（１）と、各対角線上の角部から対角線の全長の１０％以内の位置にある（２）、（３）、（４）、（５）の５点から、上記Ｉｎの含有量のばらつきの測定の場合と同様に、立方体状のターゲット片を切り出し、切り出した立方体状のターゲット片を厚さ方向に３等分して、合計１５個の薄型立方体状のターゲット片を得る。得られた薄型立方体状のターゲット片をそれぞれ分析試料として、密度を、アルキメデス法を用いて測定する。測定した密度の平均値を算出し、また測定した密度の最大値と最小値をそれぞれ抽出する。密度のばらつきは、下記の式により求めた値とする。

密度のばらつき（％）＝｛（密度の最大値－密度の最小値）／密度の平均値｝×１００

[0036] なお、Ｉｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットのスパッタ面が図３に示すように、円形の場合には、上記Ｉｎの含有量のばらつきの測定の場合と同様に、スパッタ面の中心（１）と、スパッタ面の中心を通過するとともに互いに直交する２本の直線上の外周部分から対角線の全長の１０％以内の位置にある（２）、（３）、（４）、（５）の５点から、立方体状のターゲット片を切り出し、切り出した立方体状のターゲット片を厚さ方向に３等分して、合計１５個の薄型立方体状のターゲット片を得る。

[0037] （Ｉｎ単体相の最大粒子径：１ｍｍ以下）

本実施形態のＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットにおいて、Ｉｎ単体相はＣｕＩｎ化合物相とＣｕＩｎ化合物相との間に存在し、両者を接合する作用を有する。Ｉｎ単体相が存在することによって、ターゲットの密度が高くなる。

このＩｎ単体相の最大粒子径が１ｍｍを超えて粗大になると、スパッタ時に異常放電が発生するおそれがある。このため、本実施形態においては、Ｉｎ単体相の最大粒子径を１ｍｍ以下と設定している。

なお、異常放電の発生を確実に抑制するためには、Ｉｎ単体相の最大粒子径を０．５ｍｍ以下とすることが好ましい。また、Ｉｎ単体相の最大粒子径

の下限には特に制限はないが、０．０１０ｍｍ以上とすることが好ましい。

[0038]（ＣｕＩｎ化合物相の最大粒子径：１５０μｍ以下）

ＣｕＩｎ化合物相は、Ｉｎ単体相よりも硬い。このためＣｕＩｎ化合物相が存在することにより、切削加工性が向上することになる。

このＣｕＩｎ化合物相の最大粒子径が１５０μｍを超えて粗大になると、切削加工時に粗大なチッピングが発生する原因となる。また、このチッピング跡に起因する異常放電が発生するおそれがある。このような理由から、本実施形態においては、ＣｕＩｎ化合物相の最大粒子径を１５０μｍ以下と設定している。

なお、チッピングの発生を確実に抑制するためには、ＣｕＩｎ化合物相の最大粒子径を１００μｍ以下とすることが好ましく、５０μｍ以下とするとさらに好ましい。また、ＣｕＩｎ化合物相の最大粒子径の下限には特に制限はないが、切削加工性を確実に向上させるためには、１μｍ以上とすることが好ましい。

[0039]（Ｎａ化合物及びＫ化合物：最大粒子径１５μｍ以下）

スパッタリングターゲットに、Ｎａ化合物あるいはＫ化合物を含有させることにより、成膜されたＩｎ膜中にアルカリ金属を含有させることができる。ここで、Ｃｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ系合金薄膜を光吸収層として有する太陽電池においては、Ｃｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ系合金薄膜にアルカリ金属を添加することにより、変換効率が大きく向上することになる。このため、本実施形態であるスパッタリングターゲットに、Ｎａ化合物あるいはＫ化合物を含有させてもよい。なお、Ｎａ化合物及びＫ化合物の含有量については、全ての金属元素の含有量としてそれぞれＮａ及びＫの含有量が０．１原子％以上１０原子％の範囲内とすることが好ましく、０．１原子％以上５原子％の範囲内とすることがさらに好ましい。０．１原子％未満の場合には添加による変換効率の向上効果が得られにくくなり、１０原子％を超える場合にはＮａ化合物あるいはＫ化合物に起因する異常放電が多発し、スパッタが困難とな

るおそれがある。

ここで、Ｎａ化合物あるいはＫ化合物の最大粒子径が１５μｍを超えると、スパッタ時に異常放電が発生するおそれがある。このため、本実施形態では、Ｎａ化合物及びＫ化合物を含有させる場合には、これらの最大粒子径を１５μｍ以下に制限している。

[0040] 次に、本実施形態に係るＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットの製造方法について、図４のフロー図を参照して説明する。本実施形態のＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットの製造方法は、原料粉準備工程Ｓ１１、焼結工程Ｓ１２、機械加工工程Ｓ１３を備える。

[0041] （原料粉準備工程Ｓ１１）

原料粉準備工程Ｓ１１では、Ｉｎを１０原子％以上９０原子％以下の範囲で含有し、残部がＣｕ及び不可避不純物からなる組成を有し、Ｉｎ単体相の存在量が５％以上８５％以下である原料粉を準備する。

[0042] Ｉｎ単体相の存在量は、Ｘ線回折パターンにおけるＩｎ単体相の（１１０）面に帰属されるピーク強度をＩ（Ｉｎ）、Ｃｕ単体相の（１１１）面に帰属されるピーク強度をＩ（Ｃｕ）、Ｃｕ７Ｉｎ３相の（－２３２）面に帰属されるピーク強度をＩ（Ｃｕ７Ｉｎ３）、Ｃｕ１Ｉｎ１相の（２００）面に帰属されるピーク強度をＩ（Ｃｕ１Ｉｎ１）、Ｃｕ１１Ｉｎ９相の（３１３）面に帰属されるピーク強度をＩ（Ｃｕ１１Ｉｎ９）、Ｎａ化合物に起因する最大ピーク強度Ｉ（Ｎａ化合物）、Ｋ化合物相に起因する最大ピーク強度Ｉ（Ｋ化合物）とした場合に、下記の式（１）によって算出される値である。

Ｉｎ単体相の存在量（％）＝［Ｉ（Ｉｎ）／｛Ｉ（Ｃｕ７Ｉｎ３）＋Ｉ（Ｃｕ１Ｉｎ１）＋Ｉ（Ｃｕ１１Ｉｎ９）＋Ｉ（Ｉｎ）＋Ｉ（Ｃｕ）＋Ｉ（Ｎａ化合物）＋Ｉ（Ｋ化合物）｝］×１００・・・（１）

[0043] なお、Ｎａ化合物に起因する最大ピーク強度Ｉ（Ｎａ化合物）は、Ｎａ化合物がＮａＦの場合はＮａＦ相の（１００）面、ＮａＣｌの場合はＮａＣｌ相の（１１０）面、Ｎａ２Ｓの場合はＮａ２Ｓ相の（２２０）面、Ｎａ２Ｓ

ｅの場合はＮａ２Ｓｅ相の（１１１）面にそれぞれ帰属されるピーク強度である。また、Ｋ化合物相に起因する最大ピーク強度Ｉ（Ｋ化合物）は、Ｋ化合物がＫＦの場合はＫＦ相の（２００）面、ＫＣｌの場合はＫＣｌ相の（１１０）面、Ｋ２Ｓの場合はＫ２Ｓ相の（２２０）面、Ｋ２Ｓｅの場合はＫ２Ｓｅ相の（２２０）面にそれぞれ帰属されるピーク強度である。

[0044] 原料粉は、以下の粉末（１）もしくは（２）のいずれかであることが好ましい。

（１）Ｉｎを４５原子％以上９０原子％以下の範囲で含有し、残部がＣｕ及び不可避不純物からなる組成を有し、Ｉｎ単体相の存在量が５％以上８５％以下であるＩｎ－Ｃｕ合金粉末（Ｉｎ単体相含有Ｉｎ－Ｃｕ合金粉末）

（２）Ｉｎ単体相含有Ｉｎ－Ｃｕ合金粉末またはＩｎ粉末のうち少なくとも一方と、Ｉｎの含有量が４５原子％未満で、残部がＣｕおよび不可避不純物からなる組成を有し、Ｉｎ単体相が存在しないか、あるいは存在しているとしてもその存在量が５％未満であるＩｎ－Ｃｕ合金粉末（Ｉｎ単体相不含有Ｉｎ－Ｃｕ合金粉末）またはＣｕ粉末のうち少なくとも一方とを、Ｉｎを１０原子％以上９０原子％以下の範囲で含有し、残部がＣｕおよび不可避不純物からなる組成となるように含む粉末混合物

[0045] 上記（１）のＩｎ単体相含有Ｉｎ－Ｃｕ合金粉末は、例えば、ガスアトマイズ法によって製造することができる。具体的には、Ｃｕ原料とＩｎ原料を準備し、上述の組成となるように配合して溶解後、ガスアトマイズ法によって粉状化し、孔径１０００μｍの篩を用いて分級することによって製造することができる。Ｃｕ原料およびＩｎ原料は、純度が９９．９９質量％以上であることが好ましい。なお、得られたＩｎ単体相含有合金粉末については、Ｉｎ単体相およびＣｕＩｎ化合物相が存在することを確認する。Ｃｕ原料としては、Ｃｕ金属塊およびＣｕ粉を使用できる。また、Ｉｎ原料としては、Ｉｎ金属塊およびＩｎ粉を使用できる。

[0046] ガスアトマイズの条件としては、Ａｒ置換の際の到達真空度を１０Ｐａ以下、溶解時の温度を１１００℃以上１２００℃以下、噴射温度を７００℃以

上９００℃以下、噴射ガス圧を１．５ＭＰａ以上３．９ＭＰａ以下、ノズル径を０．５ｍｍ以上３ｍｍ以下と設定する。ここで、ガスアトマイズの噴射温度が７００℃未満の場合、ＣｕＩｎ化合物相の生成の割合が増加し、Ｉｎの生成量が低下するおそれがある。このため、Ｉｎの含有量が４５～５５原子％と比較的少ない場合には、特に注意が必要である。また、アトマイズ時にるつぼが閉塞しやすくなる。一方、噴射温度が９００℃を超えると、得られる原料粉のＩｎの割合がＩｎ－Ｃｕ状態図から得られる割合に比べて多くなり、ＣｕＩｎ化合物相が不足し、切削加工性が向上しないおそれがある。また、アトマイズ時にチャンバー内に粉が付着し、粉の収率が低下するおそれがある。以上のことから、本実施形態では、ガスアトマイズの噴射温度を７００℃以上９００℃以下の範囲内に設定している。ガスアトマイズの噴射温度は、７５０℃以上８５０℃以下の範囲内に設定することが好ましく、７５０℃以上８００℃以下の範囲内に設定することがより好ましいが、これに限定されることはない。また、Ａｒ置換の際の到達真空度を１０Ｐａ以下とすることで、製造されたＩｎ－Ｃｕ合金粉中の酸素量を５００質量ｐｐｍ以下にすることが可能となる。Ａｒ置換の際の到達真空度は、０．１Ｐａ以上５Ｐａ以下にすることが好ましく、０．５Ｐａ以上１Ｐａ以下にすることがより好ましいが、これに限定されることはない。

[0047] 上記（２）の粉末混合物の原料として用いるＩｎ単体相不含有Ｉｎ－Ｃｕ合金粉末は、具体的には、Ｃｕ原料とＩｎ原料を準備し、上述の組成となるように配合して溶解後、ガスアトマイズ法によって粉状化し、孔径１０００μｍの篩を用いて分級することによって製造することができる。なお、得られたＩｎ単体相不含有合金粉末については、Ｉｎ単体相が存在しないか、あるいは存在しているとしてもその存在量が５％未満であることを確認する。Ｉｎ単体相が存在しないか、あるいはその存在量が５％未満であることは、Ｉｎ単体相不含有合金粉末のＸ線回折パターンを測定することによって確認することができる。すなわち、Ｘ線回折パターンにおいて、Ｉｎ単体相のピークが検出されないか、上記（１）の式で算出されるＩｎ単体相の存在量が

５％未満であることを確認する。ここで、Ｉｎ単体相のピークが検出されないとは、Ｉｎ単体相の（１１０）面に帰属されるピークが検出されないことを意味する。

ガスアトマイズの条件は、上述のＩｎ単体相含有Ｉｎ－Ｃｕ合金粉末を製造する場合の条件と同じである。

[0048] 上記（２）の粉末混合物の原料として用いるＣｕ粉末およびＩｎ粉末は、純度が９９．９９質量％以上であることが好ましい。Ｃｕ粉末およびＩｎ粉末は、孔径１０００μｍの篩を用いて分級することが好ましい。

[0049] 上記（２）の粉末混合物は、Ｉｎ単体相含有Ｉｎ－Ｃｕ合金粉末またはＩｎ粉末のうち少なくとも一方と、Ｉｎ単体相不含有Ｉｎ－Ｃｕ合金粉末またはＣｕ粉末のうち少なくとも一方とを、Ｉｎを１０原子％以上９０原子％以下の範囲で含有し、残部がＣｕおよび不可避不純物からなる組成となるように混合することによって調製する。混合方法としては、ボールミルおよびロッキングミキサーなどの金属粉末の混合に用いられる通常の混合装置を用いることができる。

[0050]（焼結工程）

焼結工程Ｓ１２では、上記原料粉準備工程Ｓ１１にて準備した原料粉を、９０℃以上１４０℃以下の温度で静水圧加圧を行って、焼結体を形成する。

ここで、焼結体を形成する方法として、ホットプレス（一軸加圧）やＨＩＰ（熱間等方圧加圧）を利用することも考えられる。しかし、ホットプレスでは、プレス時の圧力分布の幅が大きく、この圧力分布の幅が、得られる焼結体の密度のばらつきとして反映され、特にスパッタ面の面積が６００ｃｍ２以上の大型の焼結体（Ｉｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲット）では密度のばらつきが大きくなるおそれがある。また、密度のばらつきを抑えるため、２００ＭＰａの高圧力を付与することが考えられるが、例えば、ターゲットの面積が６００ｃｍ２以上の大型の焼結体を製造する場合には、約１２００ｔｏｎプレス機が必要となり、装置が大掛かりになり、工業的に不利になる。

[0051] 一方、ＨＩＰでは、通常のオイル等の媒体がガス化することで加熱と加圧を同時に行っているため、比較的低温での温度制御が困難である。これに対して、Ｉｎは、軟化点が９０℃で融点が１５６．４℃と比較的低温である。このため、ＨＩＰでは温度のむらによって、Ｉｎが溶出したり、Ｉｎが偏在することによって、得られる焼結体の密度のばらつきが大きくなるおそれがある。

[0052] 以上のような理由から、本実施形態では、９０℃以上１４０℃以下の温度で静水圧加圧する方法を採用している。本実施形態では９０℃以上１４０℃以下と比較的低い温度で加熱しているので、Ｉｎが比較的均一に焼結体の内部に浸透し、緻密でかつ密度のばらつきが小さい焼結体を得ることが可能となる。静水圧加圧による加圧の圧力は、好ましくは１００ＭＰａ以上２５０ＭＰａ以下の範囲にあり、特に好ましくは１５０ＭＰａ以上２００ＭＰａ以下の範囲である。

[0053] （機械加工工程）

機械加工工程Ｓ１３では、上記焼結工程Ｓ１２で得られた焼結体に対して、旋盤加工、フライス加工等を行う。これにより、所定形状のＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットを得る。

[0054] 以上のような構成とされた本実施形態に係るＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットによれば、比較的柔らかいＩｎを１０原子％以上含有するので、粗大なチッピング（欠け）の発生を抑制できるとともに、チッピング跡に起因する異常放電の発生を抑制することができる。また、Ｉｎの含有量が９０原子％以下とされているので、切削加工などの加工時に発生する加工屑の発生量が少なくなり、加工後のターゲット表面に加工屑が付着しにくくなる。よって、加工性が優れたものとなる。

また、理論密度比が９７％以上と高く、緻密であるため、スパッタ時および加工時での割れや欠けの発生を抑制できるとともに、加工性を確実に向上させることが可能となる。さらに、密度のばらつきが２％以内と低く、組成の均一性が高いので、スパッタ時の異常放電の発生を抑制することができる

。

[0055] また、本実施形態においては、Ｉｎの含有量のばらつきが３％以内と少ないので、スパッタ時の異常放電の発生がさらに抑制されるとともに、成膜したＩｎ－Ｃｕ合金薄膜の組成が均一になり易くなる。

[0056] さらに、本実施形態においては、Ｉｎ単体相とＣｕＩｎ化合物相とが存在し、前記Ｉｎ単体相の最大粒子径が１ｍｍ以下と比較的微細とされているので、スパッタによってスパッタ面が消費された場合でも、スパッタ面の凹凸が抑えられ、スパッタ時の異常放電の発生を抑制することができる。また、ＣｕＩｎ化合物相は、Ｉｎ単体相よりも硬いので、ＣｕＩｎ化合物相が存在することにより、切削加工性が向上することになる。さらにＣｕＩｎ化合物相の最大粒子径が１５０μｍ以下とされているので、チッピング跡に起因する異常放電の発生を抑制することができる。

[0057] またさらに、本実施形態において、さらにＮａ化合物としてＮａＦ、ＮａＣｌ、Ｎａ２Ｓ、Ｎａ２Ｓｅのうちの１種又は２種以上を含有する場合、あるいはさらにＫ化合物としてＫＦ、ＫＣｌ、Ｋ２Ｓ、Ｋ２Ｓｅのうちの１種又は２種以上を含有する場合には、アルカリ金属を含むＩｎ膜を成膜することができる。このＩｎ膜を用いてＣｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ系合金薄膜を成膜することで、ＣＩＧＳ系太陽電池の変換効率を向上させることが可能となる。

さらに、Ｎａ化合物及びＫ化合物の最大粒子径が１５μｍ以下に制限されているので、スパッタ時の異常放電の発生を抑制することができる。

[0058] また、本実施形態のＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットの製造方法によれば、原料粉がＩｎ単体相もしくはＩｎ粉末を含むので、焼結工程Ｓ１２において、Ｉｎ単体相もしくはＩｎ粉末のＩｎが、比較的均一に原料粉全体に拡散しやすい。このＩｎが原料粉全体に拡散することによって、緻密でかつ密度のばらつきが小さいＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットを得ることが可能となる。

[0059] 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。

例えば、本実施形態では、Ｉｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットは、Ｉｎ単体相を含むものとして説明したが、これに限定されることはない。例えば、原料粉に含まれているＩｎ単体相あるいはＩｎ粉末の全量を、原料粉を焼結させてＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットとする際に、Ｃｕと反応させてＣｕＩｎ化合物としてもよい。また、ＣｕＩｎ化合物相の最大粒子径は、１５０μｍを超えていてもよい。

[0060] さらに、Ｉｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットの製造方法については、本実施形態に限定されることはなく、他の製造方法によって製造されたものであってもよい。

実施例

[0061] ［本発明例１～１０、比較例１～１０］

（１）原料粉準備工程

表１に示すように、Ｉｎ－Ｃｕ合金粉末（本発明例１～４、６～１０、比較例１～６、８～１０）、Ｉｎ粉末（本発明例５、比較例７）、Ｃｕ粉末（本発明例４、５、比較例７、８）、Ｎａ化合物粉末（本発明例８、比較例４）、Ｋ化合物粉末（本発明例９、比較例５）を用意した。Ｉｎ粉末は、純度９９．９９質量％以上である。Ｃｕ粉末は、純度９９．９９質量％以上である。

[0062] Ｉｎ－Ｃｕ合金粉末は、次のようにして製造した。

純度９９．９９質量％以上のＣｕ金属塊と、純度９９．９９質量％以上のＩｎ金属塊を、ＩｎとＣｕの含有量が表１に示す組成となるように秤量した。秤量した原料を、カーボン坩堝に充填して溶解した後、噴射温度８００℃、噴射ガス圧２．５ＭＰａ、ノズル径１．５ｍｍの条件にてガスアトマイズ法により、Ｉｎ－Ｃｕ合金粉末を作製した。作製したＩｎ－Ｃｕ合金粉末のＩｎ単体相の存在量を、下記のようにして測定した。その結果を表１に示す。

[0063] （Ｉｎ単体相の存在量）

Ｉｎ－Ｃｕ合金粉末のＸ線回折パターンを以下の条件で測定した。

装置：理学電気社製（ＲＩＮＴ－ＵＩｔｉｍａ／ＰＣ）

管球：Ｃｕ

管電圧：４０ｋＶ

管電流：４０ｍＡ

走査範囲（２θ）：１０°～８０°

スリットサイズ：発散（ＤＳ）２／３度、散乱（ＳＳ）２／３度、受光（ＲＳ）０．８ｍｍ

測定ステップ幅：２θで０．０２度

スキャンスピード：毎分２度

試料台回転スピード：３０ｒｐｍ

[0064] 以上の条件で測定したＸ線回折パターンにおけるＩｎ単体相の（１１０）面に帰属されるピーク強度Ｉ（Ｉｎ）と、Ｃｕ単体相の（１１１）面に帰属されるピーク強度Ｉ（Ｃｕ）と、Ｃｕ７Ｉｎ３相の（－２３２）面に帰属されるピーク強度Ｉ（Ｃｕ７Ｉｎ３）と、Ｃｕ１Ｉｎ１相の（２００）面に帰属されるピーク強度Ｉ（Ｃｕ１Ｉｎ１）と、Ｃｕ１１Ｉｎ９相の（３１３）面に帰属されるピーク強度Ｉ（Ｃｕ１１Ｉｎ９）をそれぞれ計測し、Ｉｎ単体相の存在量（％）を前記の式（１）にて算出した。

[0065] 本発明例１、２、３、６、７、１０および比較例１、２、３、６、９、１０は、Ｉｎ－Ｃｕ合金粉末を原料粉とした。

本発明例４、５、８、９および比較例４、５、７、８は、用意した粉末を、全体量を１００質量％としたときの配合割合が、表１の投入割合となるように秤量し、秤量した各粉末を混合し、得られた粉末混合物を原料粉とした。粉末の混合は、ボールミルを用いた。

原料粉の組成とＩｎ単体相の存在量を表１に示す。なお、原料粉の組成は、用意した粉末の組成と配合割合から算出した。原料粉のＩｎ単体相の存在量は、原料粉のＸ線回折パターンから算出した。

[0066] （２）焼結工程

上記（１）原料粉準備工程で調製した原料粉を、モールドに充填して、表２に示す焼結条件にて加熱して、焼結させた。

[0067] （３）機械加工工程

上記（２）焼結工程で得られた焼結体を、旋盤とフライス盤とを用いて１２６ｍｍ×１７８ｍｍ×６ｍｍｔサイズのＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットに加工した。

[0068] （Ｉｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットの組成）

得られたＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットの破片を酸で前処理した後、ＩＣＰ－ＡＥＳ法によりＩｎ、Ｎａ、Ｋの組成分析を行った。Ｃｕ及びその他の成分については、残部として記載した。測定結果は表１の原料粉とほぼ同じであった為、表１の原料粉の組成比と同じ数値を表３に記載した。

[0069] （密度）

図２に示すように、Ｉｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットのスパッタ面の向かい合う角部を結ぶ対角線が交差する交点（１）と、各対角線上の角部から対角線の全長の１０％以内の位置にある（２）、（３）、（４）、（５）の５点において、一辺の長さが６．３ｍｍ（＝１２６ｍｍ×５％）の正方形状に切断して、立方体状のターゲット片を切り出した。切り出した立方体状のターゲット片を厚さ方向に３等分して、合計１５個の薄型立方体状のターゲット片（６．３ｍｍ×６．３ｍｍ×２ｍｍｔ）を得た。得られた薄型立方体状のターゲット片をそれぞれ分析試料として、サイズと重量を測定し、測定密度を算出した。測定密度の平均値を表３に示す。

[0070] また、Ｉｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットの製造に用いた原料粉と同じ組成の粉末を加熱して、溶湯を溶製した。次いで溶製した溶湯を鋳造し、徐冷（冷却速度５℃／ｍｉｎ以下）して鋳塊（１０ｃｍ×１０ｃｍ×１０ｃｍ）を得た。得られた鋳塊のサイズと重量を測定して、密度を算出し、この値を理論密度とした。なお、Ｉｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲッ

トがＮａＦ、ＫＦを含む場合は、ＩｎＣｕ、ＮａＦ、ＫＦのそれぞれの理論密度と含有量から次のようにして理論密度を算出した。なお、ＩｎＣｕ、ＮａＦ、ＫＦの含有量は、原料の配合割合から算出した。

まず、ＩｎＣｕ（ＮａＦとＫＦを除いたＩｎとＣｕの含有量比のＩｎＣｕ）の理論密度を上記の方法で測定し、その値をＤａ（ｇ／ｃｍ３）とした。ＮａＦの理論密度を２．７９（ｇ／ｃｍ３）、ＫＦの理論密度を２．４８（ｇ／ｃｍ３）とした。そして、Ｉｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲット中のＩｎＣｕの含有量をＷａ（ｗｔ％）、ＮａＦの含有量をＷｂ（ｗｔ％）、ＫＦの含有量をＷｃ（ｗｔ％）とし、理論密度Ｄｂ（ｇ／ｃｍ３）を下記の計算式より算出した。

Ｄｂ＝１００／｛（Ｗａ／Ｄａ）＋（Ｗｂ／２．７９）＋（Ｗｃ／２．４８）｝

その結果を表３に示す。

[0071] 上記の測定密度の平均値と理論密度とを用いて、下記の式より理論密度比を算出した。その結果を表３に示す。

理論密度比（％）＝｛（測定密度（平均値））／理論密度｝×１００

[0072] さらに、測定密度の最大値と最小値とを抽出し、下記の式より密度のばらつきを算出した。その結果を表３に示す。

密度のばらつき（％）＝｛（密度の最大値－密度の最小値）／密度の平均値｝×１００

[0073]（Ｉｎ含有量のばらつき）

上記の密度の測定で得られた薄型立方体状のターゲット片を分析試料としてそれぞれ酸で前処理した後、ＩＣＰ－ＡＥＳ法によりＩｎの含有量を測定した。次いで、測定したＩｎ含有量の最大値と最小値をそれぞれ抽出し、また全てのＩｎ含有量の平均値を算出した。そして、Ｉｎ含有量のばらつきを、下記の式により算出した。その結果を表３に示す。

Ｉｎ含有量のばらつき（％）＝｛（Ｉｎ含有量の最大値－Ｉｎ含有量の最小値）／Ｉｎ含有量の平均値｝×１００

[0074]（Ｉｎ単体相、ＣｕＩｎ化合物相、Ｎａ化合物、Ｋ化合物の最大粒子径）

Ｉｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットの加工表面に対してクロスセッションポリッシャ加工（ＣＰ加工）を行い、プローブマイクロアナライザ（ＥＰＭＡ）装置（日本電子株式会社製）を用いて、１０００倍でＣｕ、Ｉｎの元素マッピング像（図１参照）をそれぞれ５枚撮影し、ＣｕとＩｎの元素マッピング像から、Ｉｎのみが存在している領域をＩｎ単体相と定義した。Ｉｎ単体相の内接円の直径を測定し、これをＩｎ単体相の粒子径とした。さらにこれらの操作を任意の５箇所について実施し、その中で最も大きいものを、得られた焼結体のＩｎ単体相の最大粒子径とした。

また、ＣｕＩｎ化合物相、Ｎａ化合物とＫ化合物についても、上述と同様の方法により、最大粒子径を測定した。その結果を表３に示す。

[0075]（異常放電回数）

得られたＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットを用いて、次のような条件でスパッタによる成膜を行った。ＤＣマグネトロンスパッタ装置により、スパッタガスとしてＡｒガスを用いて、流量５０ｓｃｃｍ、圧力０．６７Ｐａとし、投入電力として、６Ｗ／ｃｍ２の電力にて、それぞれ１時間のスパッタを行い、ＤＣ電源装置（京三製作所社製ＨＰＫ０６Ｚ－ＳＷ６）に備えられているアークカウント機能により、異常放電の回数をカウントした。その結果を表４に示す。

[0076]（スパッタ掘り込み試験時のターゲットのＩｎ組成ずれ（バルク／表面））

ＸＲＦを用いて、Ｉｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットの表面のＩｎ組成比率［ａ（原子％）］を測定する。次に、以下のような条件でスパッタを行う。

ＤＣマグネトロンスパッタ装置により、スパッタガスとしてＡｒガスを用いて、流量５０ｓｃｃｍ、圧力０．６７Ｐａとし、投入電力として、６Ｗ／ｃｍ２の電力にてスパッタを行う。エロージョン箇所が３ｍｍの深さになるまでスパッタを行った後、エロージョン箇所（バルク）のＩｎ組成比率［ｂ（原子％）］をＸＲＦにて測定する。

そして、下記の式より、スパッタ掘り込み試験時のターゲットのＩｎ組成ずれ（バルク／表面）を算出した。その結果を表４に示す。

Ｉｎ組成ずれ（％）＝｛（ａ－ｂ）の絶対値／ａ｝×１００

[0077]（スパッタ膜のＩｎ組成ずれ）

ＤＣマグネトロンスパッタ装置により、スパッタガスとしてＡｒガスを用いて、流量５０ｓｃｃｍ、圧力０．６７Ｐａとし、投入電力として、６Ｗ／ｃｍ２の電力にて未使用のターゲットのスパッタを行い、５００ｎｍ成膜する。得られたスパッタ膜中の銅とインジウムの含有量を、ＩＣＰ発光分光分析法を用いて測定し、スパッタ膜のＩｎ組成比率［ｃ（原子％）］を測定する。次に、上記のような条件でスパッタを行う。エロージョン箇所が３ｍｍの深さになるまでスパッタを行った後、再度５００ｎｍ成膜を行い、スパッタ膜のＩｎ組成比率［ｄ（原子％）］をＩＣＰ発光分光分析法にて測定する。

そして、下記の式より、スパッタ膜のＩｎ組成ずれを算出した。その結果を表４に示す。

Ｉｎ組成ずれ（％）＝｛（ｃ－ｄ）の絶対値／ｃ｝×１００

[0078]（スパッタ時のターゲットの割れ）

上記の異常放電回数の測定終了後、ターゲットの外観を観察し、目視で割れの有無を評価した。その結果を表４に示す。

[0079]（加工性：加工屑の付着）

Ｉｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットに旋盤加工を行い、加工後の加工屑の付着の有無を目視観察した。その結果を表４に示す。なお、加工条件は以下の通りとした。

工具：超硬インサート（三菱マテリアル株式会社製ＴＮＭＧ１６０４０４－ＭＪ　ＶＰ０５ＲＴ）

送り：０．７～１ｍｍ／ｒｐｍ

１回の切り込み量：１～２ｍｍ

切削環境：乾式

[0080] （加工性：チッピングの発生）

上記の加工後のＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットについて、チッピングの有無を目視で確認した。チッピングが発生した場合には、Ｉｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットの端面から欠けた部分の最大距離をデジタルノギスで測定した。このとき、チッピングが面している面のうち、欠けた部分が最も大きい面に対して測定を行った。その結果を表４に示す。

[0081]

[表1]

	In-Cu合金粉末				In粉末	Na化合物粉末			K化合物粉末			Cu	原料粉				
	組成		In単体相の存在量(%)	投入割合質量(%)	投入割合質量(%)	種類	最大粒子径(μm)	投入割合質量(%)	種類	最大粒子径(μm)	投入割合質量(%)	投入割合質量(%)	組成				In単体相の存在量(%)
	In(原子%)	Cu(原子%)											In(原子%)	Na(原子%)	K(原子%)	Cu(原子%)	
本発明例1	65.0	残部	46.15	100	–	–	–	–	–	–	–	–	65.0	0	0	残部	46.15
本発明例2	65.0	残部	46.15	100	–	–	–	–	–	–	–	–	65.0	0	0	残部	46.15
本発明例3	65.0	残部	46.15	100	–	–	–	–	–	–	–	–	65.0	0	0	残部	46.15
本発明例4	65.0	残部	46.15	12.06	–	–	–	–	–	–	–	残部	10.0	0	0	残部	7.10
本発明例5	–	–	–	–	43.66	–	–	–	–	–	–	残部	30.0	0	0	残部	30.00
本発明例6	56.4	残部	31.69	100	–	–	–	–	–	–	–	–	56.4	0	0	残部	31.69
本発明例7	80.0	残部	68.00	100	–	–	–	–	–	–	–	–	80.0	0	0	残部	68.00
本発明例8	65.0	残部	46.15	99.57	–	NaF	3.5	0.43	–	–	–	–	64.36	0.54	0	F_{を除く}残部	45.23
本発明例9	65.0	残部	46.15	99.4	–	–	–	–	KF	4.2	0.6	–	64.35	0	0.67	F_{を除く}残部	45.23
本発明例10	65.0	残部	46.15	100	–	–	–	–	–	–	–	–	65.0	0	0	残部	46.15
比較例1	56.4	残部	31.69	100	–	–	–	–	–	–	–	–	56.4	0	0	残部	31.69
比較例2	65.0	残部	46.15	100	–	–	–	–	–	–	–	–	65.0	0	0	残部	46.15
比較例3	65.0	残部	46.15	100	–	–	–	–	–	–	–	–	65.0	0	0	残部	46.15
比較例4	65.0	残部	46.15	99.57	–	NaF	16	0.43	–	–	–	–	64.36	0.54	0	F_{を除く}残部	45.23
比較例5	65.0	残部	46.15	99.4	–	–	–	–	KF	17	0.6	–	64.35	0	0.67	F_{を除く}残部	45.23
比較例6	95.0	残部	93.10	100	–	–	–	–	–	–	–	–	95.0	0	0	残部	93.10
比較例7	–	–	–	–	1.79	–	–	–	–	–	–	残部	1.0	0	0	残部	1.00
比較例8	45.0	残部	0	28.04	–	–	–	–	–	–	–	残部	10.0	0	0	残部	0
比較例9	45.0	残部	0	100	–	–	–	–	–	–	–	–	45.0	0	0	残部	0
比較例10	56.4	残部	31.69	100	–	–	–	–	–	–	–	–	56.4	0	0	残部	31.69

[0082]

[表2]

	焼結条件			
	加圧方法	温度(℃)	圧力(Mpa)	時間(h)
本発明例1	静水圧	90	196	2
本発明例2	静水圧	100	184	2
本発明例3	静水圧	120	176	2
本発明例4	静水圧	90	196	2
本発明例5	静水圧	90	196	2
本発明例6	静水圧	90	196	2
本発明例7	静水圧	90	196	2
本発明例8	静水圧	90	196	2
本発明例9	静水圧	90	196	2
本発明例10	静水圧	90	196	2
比較例1	一軸加圧	130	70	2
比較例2	静水圧	室温	196	2
比較例3	静水圧	80	196	2
比較例4	静水圧	90	196	2
比較例5	静水圧	90	196	2
比較例6	静水圧	90	196	2
比較例7	静水圧	90	196	2
比較例8	静水圧	90	196	2
比較例9	静水圧	90	196	2
比較例10	一軸加圧	130	140	2

[0083]

[表3]

	ターゲット組成				密度				In含有量のばらつき (%)	In単体相の最大粒子径 (mm)	CuIn化合物相の最大粒子径 (μm)	Na化合物の最大粒子径 (μm)	K化合物の最大粒子径 (μm)
	In (原子%)	Na (原子%)	K (原子%)	Cu (原子%)	測定密度 (平均値) (g/cm³)	理論密度 (g/cm³)	理論密度比 (%)	測定密度のばらつき (%)					
本発明例1	65.0	0	0	残部	8.01	8.14	98.4	0.71	0.6	<1	<150	–	–
本発明例2	65.0	0	0	残部	8.03	8.14	98.6	0.68	0.5	<1	<150	–	–
本発明例3	65.0	0	0	残部	7.98	8.14	98.0	0.7	0.7	<1	<150	–	–
本発明例4	10.0	0	0	残部	8.51	8.76	97.1	0.85	3.1	<1	<150	–	–
本発明例5	30.0	0	0	残部	8.45	8.61	98.1	0.78	1.8	<1	–	–	–
本発明例6	56.4	0	0	残部	8.21	8.34	98.4	0.75	1.5	<1	<150	–	–
本発明例7	80.0	0	0	残部	7.68	7.75	99.1	0.52	0.4	<1	<150	–	–
本発明例8	64.36	0.54	0	Fを除く残部	7.88	8.01	98.4	0.71	0.9	<1	<150	3.2	–
本発明例9	64.35	0	0.67	Fを除く残部	7.84	7.97	98.4	0.71	0.7	<1	<150	–	4.8
本発明例10	65.0	0	0	残部	8.01	8.14	98.4	0.71	0.6	<1	>150	–	–
比較例1	56.4	0	0	残部	7.37	8.34	88.4	2.15	4.1	<1	<150	–	–
比較例2	65.0	0	0	残部	7.26	8.14	89.2	0.71	1.4	<1	<150	–	–
比較例3	65.0	0	0	残部	7.30	8.14	89.7	0.74	1.5	<1	<150	–	–
比較例4	64.36	0.54	0	Fを除く残部	7.88	8.01	98.4	0.71	0.5	<1	<150	17	–
比較例5	64.35	0	0.67	Fを除く残部	7.84	7.97	98.4	0.71	0.7	<1	<150	–	17
比較例6	95.0	0	0	残部	7.51	7.55	99.5	0.22	0.11	>1	<150	–	–
比較例7	1.0	0	0	残部	7.57	8.86	85.4	1.34	0.98	<1	–	–	–
比較例8	10.0	0	0	残部	7.99	8.76	91.2	1.02	1.2	–	<150	–	–
比較例9	45.0	0	0	残部	7.86	8.53	92.1	1.02	0.9	–	<150	–	–
比較例10	56.4	0	0	残部	8.11	8.34	97.2	2.05	3.5	<1	<150	–	–

[0084]

[表4]

	異常放電回数(回/h)	スパッタ掘り込み試験時のターゲットのIn組成ずれ(%)	スパッタ膜のIn組成ずれ(%)	スパッタ時ターゲット割れ(有・無)	加工性	
					加工屑の付着(有・無)	チッピングの発生(有・無)
本発明例1	0	0.8	0.9	無し	無し	無し
本発明例2	0	0.7	0.8	無し	無し	無し
本発明例3	0	0.8	0.7	無し	無し	無し
本発明例4	0	2.2	2.2	無し	無し	無し
本発明例5	0	1.9	1.7	無し	無し	無し
本発明例6	0	1.6	1.5	無し	無し	無し
本発明例7	0	0.4	0.4	無し	無し	無し
本発明例8	3	1	1.1	無し	無し	無し
本発明例9	3	0.8	0.8	無し	無し	無し
本発明例10	4	0.9	1	無し	無し	有り(0.5mm)
比較例1	26	4.7	4.7	有り	無し	無し
比較例2	23	1.6	1.5	有り	無し	無し
比較例3	22	1.5	1.4	有り	無し	無し
比較例4	40	0.7	0.6	有り	無し	無し
比較例5	40	0.9	1	有り	無し	無し
比較例6	測定せず	測定せず	測定せず	測定せず	有り	無し
比較例7	測定せず	測定せず	測定せず	測定せず	無し	有り(2.1mm)
比較例8	19	1	1.1	有り	無し	無し
比較例9	15	0.8	0.9	有り	無し	無し
比較例10	20	1.5	1.6	有り	無し	無し

[0085] 理論密度比が本発明の範囲よりも低い比較例１、２、３、８、９においては、異常放電回数が多くなった。理論密度比は本発明の範囲にあるが、密度のばらつきが本発明の範囲を超える比較例１０においても異常放電回数が多くなった。

[0086] また、Ｉｎの含有量が本発明の範囲を超える比較例６は、旋盤加工時に加工屑の付着が観察され、切削加工に時間を要した。なお、比較例６は、加工屑が付着したため、異常放電回数およびスパッタ掘り込み試験時のターゲットのＩｎ組成ずれは測定しなかった。一方、Ｉｎ含有量が本発明の範囲より

も少ない比較例７については、理論密度比が小さくなり、旋盤加工時に粗大なチッピングが発生した。なお、比較例７は、粗大なチッピングが発生したため、異常放電回数およびスパッタ掘り込み試験時のターゲットのＩｎ組成ずれは測定しなかった。

[0087] Ｎａ化合物の最大粒子径が大きい比較例４においては、スパッタ時の異常放電回数が多く、高電力条件ではスパッタを継続することができなかった。また、Ｋ化合物の最大粒子径が大きい比較例５についても比較例４と同様の結果となった。

[0088] これに対して、Ｉｎ含有量、理論密度比および密度のばらつきが本発明の範囲にある本発明例１～１０においては、旋盤加工時に加工屑の付着や粗大なチッピングの発生が認められず、加工性に優れていた。また、スパッタ時の異常放電回数も少なく、安定してスパッタ成膜が可能であることが確認された。なお、ＣｕＩｎ化合物相の最大粒子径が１５０μｍを超える本発明例１０では、０．５ｍｍの微細なチッピングが発生しているが、スパッタ時の異常放電回数は４回と少ないことから、この微細なチッピングの発生は実用上問題ないレベルであると考えられる。さらに、Ｎａ化合物、Ｋ化合物の最大粒子径が本発明の範囲にある本発明例８、９においては、Ｎａ化合物、Ｋ化合物を含有しながらも異常放電の回数が少なくなった。

産業上の利用可能性

[0089] 加工性に優れるとともに、スパッタ時の異常放電の発生を抑制することが可能なＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲット、及びこのＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットの製造方法を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] Ｉｎを１０原子％以上９０原子％以下の範囲で含有し、残部がＣｕ及び不可避不純物からなる組成を有し、

理論密度比が９７％以上であって、密度のばらつきが２％以内であることを特徴とするＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲット。

[請求項2] Ｉｎの含有量のばらつきが３％以内である請求項１に記載のＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲット。

[請求項3] Ｉｎ単体相と、ＣｕＩｎ化合物相とが存在し、前記Ｉｎ単体相は最大粒子径が１ｍｍ以下であることを特徴とする請求項１または２に記載のＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲット。

[請求項4] さらにＮａ化合物としてＮａＦ、ＮａＣｌ、Ｎａ２Ｓ、Ｎａ２Ｓｅのうちの１種又は２種以上を含有し、このＮａ化合物の最大粒子径が１５μｍ以下とされていることを特徴とする請求項１～３のいずれか一項に記載のＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲット。

[請求項5] さらにＫ化合物としてＫＦ、ＫＣｌ、Ｋ２Ｓ、Ｋ２Ｓｅのうちの１種又は２種以上を含有し、このＫ化合物の最大粒子径が１５μｍ以下とされていることを特徴とする請求項１～３のいずれか一項に記載のＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲット。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか一項に記載のＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットの製造方法であって、

Ｉｎを１０原子％以上９０原子％以下の範囲で含有し、残部がＣｕ及び不可避不純物からなる組成を有し、Ｘ線回折パターンにおけるＩｎ単体相の（１１０）面に帰属されるピーク強度をＩ（Ｉｎ）、Ｃｕ単体相の（１１１）面に帰属されるピーク強度をＩ（Ｃｕ）、Ｃｕ７Ｉｎ３相の（－２３２）面に帰属されるピーク強度をＩ（Ｃｕ７Ｉｎ３）、ＣｕＩｎ１相の（２００）面に帰属されるピーク強度をＩ（ＣｕＩｎ１）、Ｃｕ１１Ｉｎ９相の（３１３）面に帰属されるピーク強度をＩ（Ｃｕ１１Ｉｎ９）、Ｎａ化合物に起因する最大ピーク強

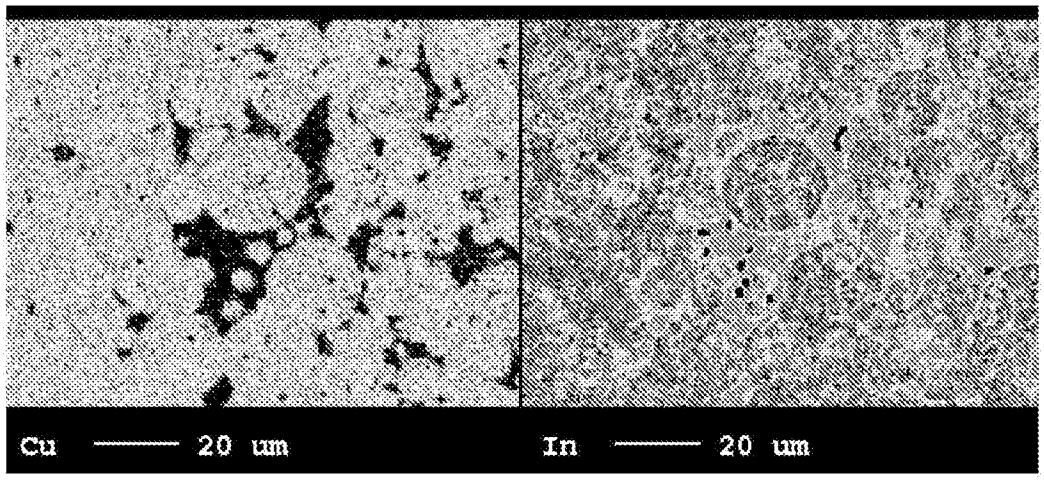
度Ｉ（Ｎａ化合物）、Ｋ化合物相に起因する最大ピーク強度Ｉ（Ｋ化合物）とした場合に、下記の式（１）によって算出されるＩｎ単体相の存在量が５％以上８５％以下である原料粉を準備する原料粉準備工程と、

Ｉｎ単体相の存在量（％）＝［Ｉ（Ｉｎ）／｛Ｉ（Ｃｕ７Ｉｎ３）＋Ｉ（Ｃｕ１Ｉｎ１）＋Ｉ（Ｃｕ１１Ｉｎ９）＋Ｉ（Ｉｎ）＋Ｉ（Ｃｕ）＋Ｉ（Ｎａ化合物）＋Ｉ（Ｋ化合物）｝］×１００・・・（１）

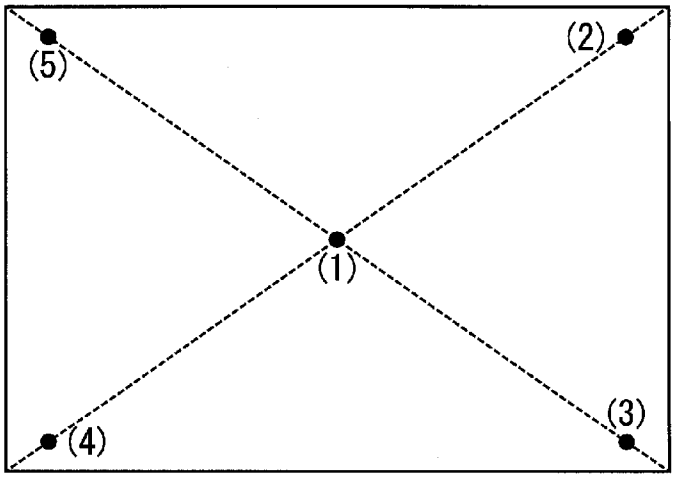
前記原料粉を９０℃以上１４０℃以下の温度で静水圧加圧して、焼結させる焼結工程と、

を備えていることを特徴とするＩｎ－Ｃｕ焼結体スパッタリングターゲットの製造方法。

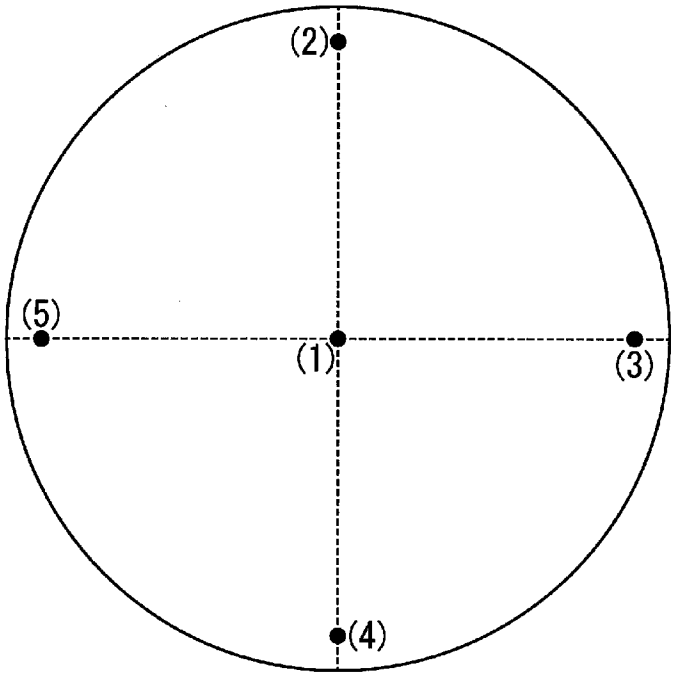
[図1]



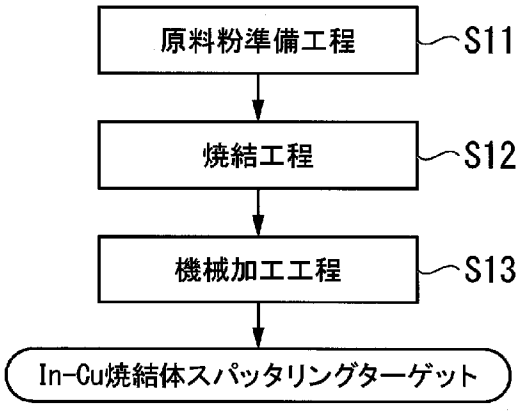
[図2]



[図3]


(2)
(5)
(1)
(3)
(4)

[図4]


原料粉準備工程
S11
焼結工程
S12
機械加工工程
S13
In-Cu焼結体スパッタリングターゲット

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/010847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C23C14/34(2006.01)i, B22F3/15(2006.01)i, C22C1/05(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i, C22C28/00(2006.01)i, H01L31/18(2006.01)i, H01L31/0749(2012.01)n
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, B22F3/15, C22C1/05, C22C9/00, C22C28/00, H01L31/18, H01L31/0749

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 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	KR 10-2011-0109455 A (RINNAI KOREA CORP.) 06 October 2011, examples (Family: none)	1, 2 3-6
A	JP 2016-513171 A (PLANSEE SE) 12 May 2016, entire text & US 2015/0354055 A1 & WO 2014/117190 A1 & EP 2951332 A1 & AT 13564 U & TW 201439340 A & CN 104968828 A	1-6
A	CN 103114264 A (CHINA SHENHUA ENERGY CO., LTD.) 22 May 2013, entire text (Family: none)	1-6

☒ 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	Date of mailing of the international search report
07.05.2018	22.05.2018
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

International application No.
PCT/JP2018/010847

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103421967 A (GUANGDONG VITAL MATERIALS CO., LTD.) 04 December 2013, entire text & WO 2013/170716 A1	1-6
P, A	JP 2017-82326 A (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 18 May 2017, entire text & WO 2017/073514 A1 & TW 201728763 A	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０１０８４７

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, B22F3/15(2006.01)i, C22C1/05(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i, C22C28/00(2006.01)i, H01L31/18(2006.01)i, H01L31/0749(2012.01)n

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, B22F3/15, C22C1/05, C22C9/00, C22C28/00, H01L31/18, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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	KR 10-2011-0109455 A (RINNAI KOREA CORP) 2011.10.06, EXAMPLES (ファミリーなし)	1,2 3-6
A	JP 2016-513171 A (プランゼー　エスエー) 2016.05.12, 全文 & US 2015/0354055 A1 & WO 2014/117190 A1 & EP 2951332 A1 & AT 13564 U & TW 201439340 A & CN 104968828 A	1-6
A	CN 103114264 A (CHINA SHENHUA ENERGY CO LTD) 2013.05.22, 全文 (ファミリーなし)	1-6

☑　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	国際調査報告の発送日
０７．０５．２０１８	２２．０５．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｇ　３４４２
岡田　隆介
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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
A	CN 103421967 A (GUANGDONG VITAL MATERIALS CO LTD) 2013.12.04, 全文 & WO 2013/170716 A1	1-6
P,A	JP 2017-82326 A (三菱マテリアル株式会社) 2017.05.18, 全文 & WO 2017/073514 A1 & TW 201728763 A	1-6