

(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
2017年8月17日(17.08.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/138565 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) C22C 1/04 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) C22C 9/00 (2006.01)
B22F 3/24 (2006.01) C22C 28/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/004581
- (22) 国際出願日: 2017年2月8日(08.02.2017)
- (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 2016-021644 2016年2月8日(08.02.2016) JP
特願 2017-016740 2017年2月1日(01.02.2017) 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: 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). 張 守斌(ZHANG Shoubin); 〒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). 井尾 謙介(IO Kensuke); 〒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: 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, DJ, 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, 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, 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))

(54) Title: SPUTTERING TARGET AND METHOD FOR PRODUCING SPUTTERING TARGET

(54) 発明の名称: スパッタリングターゲット及びスパッタリングターゲットの製造方法

(57) Abstract: This sputtering target is characterized by having a composition containing 5-60 atom% of Ga and 0.01-5 atom% of an alkali metal as metal components, the balance being Cu and unavoidable impurities, and the alkali metal concentration of the surface on the sputtering-surface side is less than 80% of the alkali metal concentration of the target interior.

(57) 要約: 金属成分として、Ga: 5原子%以上60原子%以下、アルカリ金属: 0.01原子%以上5原子%以下を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなる組成を有し、スパッタ面側の表面のアルカリ金属濃度が、ターゲット内部のアルカリ金属濃度の80%未満であることを特徴とする。



WO 2017/138565 A1

明 細 書

発明の名称：

スパッタリングターゲット及びスパッタリングターゲットの製造方法

技術分野

[0001] 本願発明は、例えばCIGS太陽電池の光吸収層となるCu-In-Ga-Se四元系合金薄膜を形成する際に用いられるスパッタリングターゲット、及び、この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、2016年2月8日に日本に出願された特願2016-021644号及び2017年2月1日に日本に出願された特願2017-016740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] 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四元系合金薄膜からなる光吸収層を備えたCIGS系太陽電池が提供されている。

ここで、Cu-In-Ga-Se四元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、大面積化に不向きであり、生産効率が低いといった問題があった。

[0003] そこで、スパッタ法により、Cu-In-Ga-Se四元系合金薄膜からなる光吸収層を形成する方法が提案されている。

スパッタ法においては、まず、Inターゲットを用いてIn膜を成膜し、このIn膜の上にCu-Gaスパッタリングターゲットを用いてCu-Ga膜を成膜して、In膜とCu-Ga膜との積層膜を形成し、この積層膜をSe雰囲気中で熱処理して、上述の積層膜をセレン化することにより、Cu-In-Ga-Se四元系合金薄膜を形成する。

[0004] ここで、光吸収層となるCu-In-Ga-Se四元系合金薄膜において

は、ナトリウム等のアルカリ金属を添加することにより、太陽電池の変換効率が向上することが知られている。

そこで、Cu-In-Ga-Se 四元系合金薄膜にアルカリ金属を添加する手段として、例えば特許文献1には、Cu-Ga膜を成膜する際に用いられるCu-Gaスパッタリングターゲットにアルカリ金属を添加する方法が開示されている。

[0005] アルカリ金属は、元素単体では反応性が非常に高く不安定であることから、特許文献1に記載されたCu-Gaスパッタリングターゲットにおいては、アルカリ金属化合物として添加されている。具体的には、特許文献1では、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2S 、 Na_2S 、 K_2S 、 Li_2Se 、 Na_2Se 、 K_2Se を添加しており、特に、Se化合物を添加することが好ましいとされている。

[0006] なお、上述のスパッタリングターゲットとしては、平板型スパッタリングターゲット、及び、円筒型スパッタリングターゲットが提案されている。ここで、平板型スパッタリングターゲットにおいては、バックングプレートと接合されない一方の板面がスパッタ面とされ、円筒型スパッタリングターゲットは、その外周面がスパッタ面とされる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国再公表WO2011/083647号公報（A）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ところで、最近では、太陽電池における変換効率のさらなる向上が求められており、光吸収層となるCu-In-Ga-Se 四元系合金薄膜に対して、アルカリ金属を従来よりも高濃度で含有させる必要がある。すなわち、特許文献1に記載されたCu-Gaスパッタリングターゲットでは、アルカリ金属の含有量が少なく、変換効率の向上が不十分であった。

[0009] そこで、Cu-Gaスパッタリングターゲットに対して、アルカリ金属化合物を従来よりも多く添加することが考えられる。しかしながら、アルカリ金属は吸湿性が高いために、ターゲット中に高濃度に添加することは困難であった。また、アルカリ金属化合物を多く含有させた場合、スパッタ面近傍にもアルカリ金属化合物が多く存在することになる。ここで、アルカリ金属化合物は、上述のように吸湿性が高いために、ターゲット交換時等に大気中に長時間暴露された際に、スパッタ面で吸湿が発生してしまう。これにより、真空引きに要する時間が長くなったり、到達真空度が低くなったりするおそれがあった。また、ターゲット中の金属が酸化及び腐食により変質し、変色等が発生するおそれがあった。さらに、スパッタ面の吸湿層を除去するために、成膜前の空放電時間を長くする必要があった。また、この空放電の際に、酸化及び腐食によって変質した金属成分に起因して異常放電が多発し、安定した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、脆弱な金属間化合物相を多く含有する組成のスパッタリングターゲットにおいては、ターゲットに割れが生じるおそれがあった。

[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、例えば大気中に長時間暴露された場合であっても、スパッタ面における吸湿を抑制でき、スパッタ成膜を安定して行うことが可能なスパッタリングターゲット、及び、この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] 上記の課題を解決するために、本願発明の一態様のスパッタリングターゲット（以下、「本願発明のスパッタリングターゲット」と称する）は、金属成分として、Ga：5原子%以上60原子%以下、アルカリ金属：0.01原子%以上5原子%以下を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなる組成を有し、スパッタ面側の表面のアルカリ金属濃度が、ターゲット内部のアルカリ金属濃度の80%未満であることを特徴としている。ここで、Ga及びアルカリ金属の原子%は、全金属元素に対する濃度である。

なお、アルカリ金属源として、例えば、NaF、Na₂S、Na₂Se、N

a C l、K F、K₂ S、K₂ S e、K C l、K B r等を用いることができ、これらのアルカリ金属源のうちアルカリ金属以外の成分（F、S、S e、C l、B r等）は、C u及び不可避不純物に含まれることになる。

[0012] このような構成とされた本願発明のスパッタリングターゲットにおいては、スパッタ面側の表面のアルカリ金属濃度が、ターゲット内部のアルカリ金属濃度の80%未満であるので、スパッタ表面に吸湿性の高いアルカリ金属化合物が多く存在せず、例えば大気中に暴露した場合であっても、スパッタ面近傍における吸湿を抑制することができる。よって、真空引きを良好に行うことができるとともに、空放電時間を短くすることができ、スパッタ成膜を安定して行うことができる。さらに、スパッタリングターゲットの変色を抑制することができる。

また、本願発明においては、金属成分として、G a：5原子%以上60原子%以下、アルカリ金属：0.01原子%以上5原子%以下を含有し、残部がC u及び不可避不純物からなる組成を有しているので、アルカリ金属を比較的多く含むC u－G a膜を成膜することができる。なお、アルカリ金属の少ない表面については、成膜前に空スパッタを行って除去することで、アルカリ金属を含有するC u－G a膜を確実に成膜することができる。ここで、ターゲット中の金属が変質していないことから、空放電の際に異常放電が発生することを抑制することができる。

[0013] ここで、本願発明のスパッタリングターゲットにおいては、前記スパッタ面における表面アルカリ金属濃度が1原子%以下とされていることが好ましい。

この場合、大気中に暴露される前記スパッタ面における表面アルカリ金属濃度が1原子%以下に制限されているので、スパッタ面における吸湿を確実に抑制することができ、例えば大気中に暴露した場合であっても、スパッタ面近傍における吸湿を確実に抑制することができる。

[0014] また、本願発明のスパッタリングターゲットにおいては、相対密度が90%以上であることが好ましい。

この場合、スパッタリングターゲット内に存在する空隙が少なく、異常放電の発生を抑制でき、安定してスパッタ成膜することができる。

[0015] また、本願発明のスパッタリングターゲットにおいては、前記スパッタ面の算術平均粗さ R_a が $1.6 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

この場合、スパッタ面の算術平均粗さ R_a が $1.6 \mu\text{m}$ 以下とされ、比較的平滑に形成されているので、凸部に電荷が集中することを抑制でき、異常放電の発生を抑制することが可能となる。

[0016] また、本願発明のスパッタリングターゲットにおいては、金属成分として In 、 Al 、 Ag 、 Zn 、 Sn 、 Bi 、 Sb 及び Mg から選ばれた 1 種以上の金属元素を合計で 0.1 原子%以上 5.0 原子%以下の範囲で含有することが好ましい。

この場合、上述の金属元素を合計で 0.1 原子%以上含有することにより、 Cu 及び Ga を含む原料粉を焼結してスパッタリングターゲットを製造する際に、上述の金属元素が焼結助剤として作用するためスパッタリングターゲットの密度を向上させることができ、異常放電の発生を抑制することができる。一方、上述の金属元素の含有量の合計が 5.0 原子%以下に制限することにより、金属元素の単体が析出して異常放電の原因となることを抑制できる。また、金属元素が析出した領域で成膜された膜の組成ずれが生じることを抑制できる。

なお、これらの元素を添加することで膜特性として特に影響はないが、場合によっては太陽電池の発電効率の向上が得られる場合もある。

[0017] 本願発明の他態様のスパッタリングターゲットの製造方法（以下、「本願発明のスパッタリングターゲットの製造方法」と称する）は、上述のスパッタリングターゲットを製造するスパッタリングターゲットの製造方法であって、 Cu 及び Ga を含む原料粉とアルカリ金属粉とを混合粉碎する混合粉碎工程と、前記混合粉碎工程で得られた混合粉を焼結して焼結体を得る焼結工程と、得られた前記焼結体のうちスパッタ面側の表面領域のアルカリ金属を除去するアルカリ金属除去工程と、を備えており、前記アルカリ金属除去工

程は、前記スパッタ面側の表面領域を機械研磨加工する機械研磨工程と、前記スパッタ面側の表面領域を超音波洗浄する超音波洗浄工程と、を備えていることを特徴としている。

[0018] この構成のスパッタリングターゲットの製造方法によれば、Cu及びGaを含む原料粉とアルカリ金属粉とを混合粉碎する混合粉碎工程を備えているので、スパッタリングターゲット中にアルカリ金属化合物を比較的均一に分散させることができる。

また、得られた前記焼結体のうちスパッタ面となる領域のアルカリ金属を除去するアルカリ金属除去工程を備えており、このアルカリ金属除去工程が、前記スパッタ面となる領域を機械研磨加工する機械研磨工程と、前記スパッタ面側の表面領域を超音波洗浄する超音波洗浄工程を備えているので、スパッタ面側の表面領域のアルカリ金属化合物を確実に除去することができ、上述のアルカリ金属の少ない表面を確実に形成することができる。なお、機械研磨工程と超音波洗浄工程は、どちらを先に実施してもよい。

発明の効果

[0019] 以上のように、本願発明によれば、例えば大気中に長時間暴露された場合であっても、スパッタ面における吸湿を抑制でき、スパッタ成膜を安定して行うことが可能なスパッタリングターゲット、及び、この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可能となる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本願発明の一実施形態に係る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。

[図2]本発明例5のスパッタリングターゲットを大気中に3日間放置した後の外観観察写真である。

[図3]比較例2のスパッタリングターゲットを大気中に3日間放置した後の外観観察写真である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下に、本願発明の実施形態であるスパッタリングターゲット、及び、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。

本実施形態に係るスパッタリングターゲットは、例えばC I G S系薄膜太陽電池においてC u - I n - G a - S e 四元系合金薄膜からなる光吸収層を形成するために、C u - G a 薄膜をスパッタによって成膜する際に用いられるものである。

[0022] 本実施形態に係るスパッタリングターゲットは、C u - G a 合金にアルカリ金属化合物が添加されたものであり、金属成分として、G a : 5 原子%以上6 0 原子%以下、アルカリ金属 : 0 . 0 1 原子%以上5 原子%以下を含有し、残部がC u 及び不可避不純物からなる組成を有している。

ここで、アルカリ金属は、このスパッタリングターゲットによって成膜されたC u - G a 薄膜中に含有され、C I G S系薄膜太陽電池の変換効率を向上させる作用を有する元素である。本実施形態では、このアルカリ金属を0 . 0 1 原子%以上5 原子%以下と比較的多く含んでいる。

[0023] そして、本実施形態におけるスパッタリングターゲットにおいては、スパッタ面側の表面のアルカリ金属濃度が、ターゲット内部のアルカリ金属濃度の8 0 %未満である。

ここで、ターゲット内部のアルカリ金属濃度とは、スパッタ面を乾式加工によって1 m m以上加工した面におけるアルカリ金属濃度である。

なお、本実施形態においては、スパッタ面における表面アルカリ金属濃度が1 原子%以下とされている。

[0024] さらに、本実施形態であるスパッタリングターゲットにおいては、相対密度が9 0 %以上とされ、スパッタ面の算術平均粗さR a が1 . 6 μ m以下とされている。

[0025] また、本実施形態であるスパッタリングターゲットにおいては、必要に応じて、金属成分としてI n、A l、A g、Z n、S n、B i、S b及びM g から選ばれた1 種以上の金属元素を合計で0 . 1 原子%以上5 . 0 原子%以下の範囲で含有していてもよい。

[0026] 次に、本実施形態に係るスパッタリングターゲットの製造方法について、図1のフロー図を参照して説明する。

本実施形態に係るスパッタリングターゲットの製造方法は、図1に示すように、Cu-Ga合金粉を作製するCu-Ga合金粉作製工程S01と、Cu-Ga合金粉、Cu粉、アルカリ金属化合物粉を混合粉碎して原料粉を得る混合粉碎工程S02と、原料粉を加熱して焼結させる焼結工程S03と、得られた焼結体を加工する加工工程S04と、加工後の焼結体のうちスパッタ面側の表面領域のアルカリ金属を除去するアルカリ金属除去工程S05と、を備えている。

[0027] 原料粉は、アルカリ金属化合物粉と、Cu-Ga合金粉と、Cu粉と、を混合した混合粉とされている。

ここで、アルカリ金属化合物粉としては、市販の純度99mass%以上、平均粒径5～500 μ mの範囲内のものを使用することが好ましい。なお、アルカリ金属化合物粉としては、NaF、Na₂S、Na₂Se、NaCl、KF、K₂S、K₂Se、KCl、KBr等を用いることができる。

また、Cu粉としては、市販の純度99.9mass%以上、平均粒径5～500 μ mの範囲内のものを使用することが好ましい。

さらに、Cu-Ga合金粉は、後述のCu-Ga合金粉作製工程S01で製造されたアトマイズ粉を用いる。組成比は、Ga：5～60mass%、残部がCu及び不可避不純物とされている。また、Cu-Ga合金粉の平均粒径は、5～50 μ mの範囲内とされている。

なお、これらの原料粉は、焼結後の焼結体において金属成分としてIn、Al、Ag、Zn、Sn、Bi、Sb及びMgから選ばれた1種以上の金属元素を合計で0.1原子%以上5.0原子%以下の範囲となるように、上述の金属元素を含有していてもよい。

[0028] (Cu-Ga合金粉作製工程S01)

まず、Cu-Ga合金粉作製工程S01においては、塊状のCu原料及びGa原料を所定の組成となるように秤量し、カーボン製のるつぼに入れてガ

スアトマイズ装置にセットする。例えば 10^{-2} Pa 以下にまで真空排気を行って 1000°C 以上 1200°C 以下の温度条件で 1 分以上 30 分以下保持して原料を溶解した後、孔径 1 mm 以上 3 mm 以下のノズルから溶湯を落下させながら、噴射ガス圧 10 kg f/cm^2 以上 50 kg f/cm^2 以下の条件で Ar ガスを噴射させ、ガスアトマイズ粉を作製する。冷却後、得られたガスアトマイズ粉を $10\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ のふるいで分級することにより、所定の粒径の Cu-Ga 合金粉を得る。

なお、Cu 及び Ga の組成比によっては、噴射温度が高いために、溶湯が凝固して粉になる前にチャンバーに到達してしまうおそれがある。その場合は、噴射温度を加熱保持温度から $100\sim 400^{\circ}\text{C}$ 程度下げて行うことが好ましい。

[0029] (混合粉碎工程 S02)

次に、アルカリ金属化合物粉と、Cu-Ga 合金粉と、必要に応じて Cu 粉と、を所定の組成になるように秤量し、混合粉碎装置を用いて混合粉碎し、原料粉を得る。

ここで、混合粉碎装置としてボールミルを用いる場合には、例えば Ar 等の不活性ガスを充填した 10 L ポットに対して直径 5 mm のジルコニア製ボール 5 kg、混合対象物（アルカリ金属化合物粉、Cu-Ga 合金粉、Cu 粉）を 3 kg 投入し、 $85\sim 135\text{ rpm}$ で運転時間 $3\sim 16$ 時間とすることが好ましい。

また、混合粉碎装置としてヘンシェルミルを用いる場合には、例えば Ar 等の不活性ガス雰囲気下で回転数 $2000\sim 3000\text{ rpm}$ 、運転時間 $1\sim 5$ 分間とすることが好ましい。

なお、V 型混合機やロッキングミキサー等の混合を主体とする混合粉碎装置は、アルカリ金属化合物粉の粉碎が不十分となるおそれがあるため、好ましくない。

[0030] (焼結工程 S03)

次に、上述のようにして得られた原料粉（混合粉）を、真空又は不活性ガ

ス雰囲気中又は還元雰囲気中で焼結を行う。本実施形態では、常圧焼結、ホットプレス、熱間静水圧プレス等を適用することができる。

常圧焼結の場合には、雰囲気中の水素の存在は、焼結性の向上に有利であり、雰囲気中の水素含有量を1 vol %以上とすることが好ましい。また、水素の他に、一酸化炭素、アンモニアクラッキングガス等の還元ガス、あるいは、それらの還元ガスと不活性ガスとの混合ガスを用いてもよい。

また、ホットプレス及び熱間静水圧プレスにおいては、プレス圧力が焼結体の密度に影響を及ぼすことから、プレス圧力を10 MPa以上60 MPa以下の範囲内とすることが好ましい。なお、加圧は、昇温開始前に行ってもよいし、一定の温度に到達してから行ってもよい。

ここで、原料粉がIn、Al、Ag、Zn、Sn、Bi、Sb及びMgから選ばれた1種以上の金属元素を合計で0.1原子%以上5.0原子%以下の範囲で含有する場合には、これらの金属元素が焼結助剤として作用することになる。

[0031] (加工工程S04)

焼結工程S03で得られた焼結体に対して切削加工又は研削加工を施すことにより、所定のスパッタリングターゲット形状に加工する。

[0032] (アルカリ金属除去工程S05)

次に、得られた焼結体のうちスパッタ面側の表面領域のアルカリ金属を除去する。このアルカリ金属除去工程S05においては、図1に示すように、スパッタ面側の表面領域を機械研磨加工する機械研磨工程S51と、機械研磨工程S51後の研磨面を超音波洗浄する超音波洗浄工程S52と、を備えている。

[0033] 機械研磨工程S51においては、粗さが1000番以上の目の細かい紙やすりで、アルカリ金属除去液として純水を掛けながらスパッタ面のアルカリ金属を除去する。具体的には、純水を100 mL/min以上の供給量で供給しながら、1000番以上の紙やすりで、研磨量が5 μ m/min以下となるように荷重を掛けながら、5～30分間機械研磨することが好ましい。

このとき、純水の供給量が少ないと、スパッタ面のアルカリ金属を十分に除去できないおそれがある。また、紙やすりの番手が粗すぎると、スパッタ面が粗くなり、スパッタ時の異常放電の原因となるおそれがある。以上のことから、本実施形態では、上述のような条件で機械研磨工程 S 5 1 を実施する。

なお、紙やすりは一例であり、この紙やすりの代わりに、同等の効果が得られる研磨加工を適用することも可能である。

[0034] 超音波洗浄工程 S 5 2 においては、純水で満たした超音波洗浄機を用いて、機械研磨加工工程 S 5 1 後の焼結体に対して振動（超音波）を与え、機械研磨では除去されなかったアルカリ金属を除去する。このとき、焼結体の体積の 10 倍以内の体積の純水を用いて、5～40 分間洗浄を行った。洗浄前と洗浄後の pH の変動が 5 % 以下となるまで、純水を取り換えながら、超音波洗浄を繰り返し実施した。このとき、アルカリ金属の除去を効率的に行うために、超純水を用いることがより好ましい。また、洗浄液として酸やアルカリを用いると、アルカリ金属化合物との反応でガスが発生する可能性があることから、好ましくない。

超音波洗浄後は、表面に付着した水を、乾燥空気で吹き飛ばし、大気中より好ましくはデシケータ中で乾燥させる。

[0035] 以上のような工程により、本実施形態であるスパッタリングターゲットが製造される。このスパッタリングターゲットは、In をはんだとして、Cu 又は SUS（ステンレス）又はその他の金属（例えば Mo）からなるバックアッププレートにボンディングして使用される。

[0036] 以上のような構成とされた本実施形態であるスパッタリングターゲットによれば、スパッタ面側の表面のアルカリ金属濃度が、ターゲット内部のアルカリ金属濃度の 80 % 未満であるので、スパッタ面側の表面領域に吸湿性の高いアルカリ金属化合物が多く存在せず、例えば大気中に暴露した場合であっても、スパッタ面近傍における吸湿を抑制することができる。よって、真空引きを良好に行うことができるとともに、空放電時間を短くすることが

でき、スパッタ成膜を安定して行うことができる。さらに、スパッタリングターゲットの変色を抑制することができる。

なお、本実施形態では、ターゲット内部のアルカリ金属濃度を、スパッタ面を乾式加工によって1 mm以上加工した面におけるアルカリ金属濃度としており、ターゲットの内部よりもスパッタ面のアルカリ金属濃度が十分に低減されていることになる。

[0037] また、本実施形態では、金属成分として、Ga：5原子%以上60原子%以下、アルカリ金属：0.01原子%以上5原子%以下を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなる組成を有しているので、アルカリ金属を比較的多く含むCu-Ga膜を成膜することができる。また、成膜前に空スパッタを行ってアルカリ金属の少ない表面を除去することにより、アルカリ金属を含有するCu-Ga膜を確実に成膜することができる。なお、本実施形態であるスパッタリングターゲットにおいては、吸湿が抑制され、ターゲット中の金属が変質していないことから、スパッタ成膜前の空放電の際に異常放電が発生することを抑制することができる。

[0038] また、本実施形態であるスパッタリングターゲットにおいては、前記スパッタ面における表面アルカリ金属濃度が1原子%以下とされているので、スパッタ面における吸湿を確実に抑制することができ、例えば大気中に暴露した場合であっても、スパッタ面近傍における吸湿を確実に抑制することができる。

[0039] さらに、本実施形態であるスパッタリングターゲットにおいては、相対密度が90%以上とされているので、スパッタリングターゲット内に存在する空隙が少なく、異常放電の発生を抑制でき、安定してスパッタ成膜することができる。

また、本実施形態であるスパッタリングターゲットにおいては、スパッタ面の算術平均粗さRaが1.6 μ m以下とされ、比較的平滑に形成されているので、凸部に電荷が集中することを抑制でき、異常放電の発生を抑制することが可能となる。

[0040] さらに、本実施形態であるスパッタリングターゲットにおいて、金属成分としてIn、Al、Ag、Zn、Sn、Bi、Sb及びMgから選ばれた1種以上の金属元素を合計で0.1原子%以上5.0原子%以下の範囲で含有している場合には、上述の金属元素が焼結助剤として作用するためスパッタリングターゲットの密度を向上させることができ、異常放電の発生を抑制することができるとともに、金属元素の単体が析出して異常放電の原因となることを抑制でき、かつ、金属元素が析出した領域で成膜された膜の組成ずれが生じることを抑制できる。

なお、密度の更なる向上を図るためには、上述の金属元素の合計含有量の下限を0.5原子%以上とすることが好ましい。一方、金属元素の単体が析出することを抑制するためには、上述の金属元素の合計含有量の上限を3.0原子%以上とすることが好ましい。

[0041] また、本実施形態であるスパッタリングターゲットの製造方法においては、Cu及びGaを含む原料粉末とアルカリ金属粉末とを混合粉碎する混合粉碎工程S02を備えているので、スパッタリングターゲット中にアルカリ金属化合物を比較的均一に分散させることができる。

さらに、得られた焼結体のうちスパッタ面側の表面領域のアルカリ金属を除去するアルカリ金属除去工程S05を備えており、このアルカリ金属除去工程S05が、スパッタ面側の表面領域を機械研磨加工する機械研磨工程S51と、機械研磨工程S51後の研磨面を超音波洗浄する超音波洗浄工程S52を備えているので、スパッタ面側の表面のアルカリ金属化合物を確実に除去することができ、上述のアルカリ金属の少ない表面を確実に形成することができる。

[0042] 以上、本願発明の実施形態について説明したが、本願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、原料粉として、Cu-Ga合金粉と、アルカリ金属化合物粉と、Cu粉と、を混合した混合粉としたもので説明したが、こ

れに限定されることはなく、Cu粉は必ずしも用いる必要はなく、スパッタリングターゲットの組成に応じて適宜選択して使用することが好ましい。

また、本実施形態で用いた設備に限定されることはなく、既存の設備を適宜適用して、本実施形態であるスパッタリングターゲットを製造してもよい。

実施例

[0043] 以下に、本願発明に係るスパッタリングターゲット及びスパッタリングターゲットの製造方法の作用効果について評価した評価試験の結果について説明する。

[0044] <スパッタリングターゲット>

まず、原料粉となるCu-Ga合金粉、Cu粉、アルカリ金属化合物粉を準備した。これらを表1に示す組成となるように秤量し、実施形態に記載した条件で、混合粉碎工程、焼結工程及び加工工程を行い、126mm×178mm×6mmのターゲット形状の焼結体を得た。以下に、具体的な製造方法について記載する。

[0045] まず、Cu-Ga合金粉作製工程S01においては、塊状の4NのCu原料及び4NのGa原料をGaが50原子%となるように秤量し、ガスアトマイズによって1100℃で5分保持して原料を溶解した後、孔径1.5mmのノズルから溶湯を落下させながら、噴射ガス圧25kgf/cm²でArガスを噴射させ、ガスアトマイズ粉を作製した。冷却後、得られたガスアトマイズ粉を125μmのふるいで分級し、所定の粒径のCu-Ga合金粉を得た。

[0046] 次に、表1に示した純度2Nのアルカリ金属化合物粉と、Cu-Ga合金粉と、純度3NのCu粉と、を表1に示した組成になるように、かつ、全体重量が2kgになるように秤量し、ボールミルにArガスを充填させた後、90rpmで16時間混合粉碎し、原料粉を得た。

次に、得られた原料粉（混合粉）を、ホットプレスを用いて、プレス圧力を25MPaに設定し、本発明例1、5、6、10、12、13、15、1

6、比較例1、3では温度800℃、本発明例2、3、8、9、比較例2、4、5、6では温度750℃、実施例4、7、11、14では温度650℃でそれぞれ2時間処理を行った。

得られた焼結体に対して研削加工を施すことにより、126mm×178mm×6mmのターゲットに加工した。

[0047] そして、アルカリ金属除去工程については、表2に示す条件で実施した。なお、比較例1、2では、アルカリ金属除去工程を実施しなかった。また、比較例3では超音波洗浄のみを、比較例5では機械研磨工程のみを実施した。

得られたスパッタリングターゲットについて、以下のように評価した。評価結果を表1及び表3に示す。

[0048] <相対密度>

アルキメデス法によって密度を測定し、純銅の密度 $\rho_{Cu} = 8.96 \text{ g/cm}^3$ とCu-Ga合金(Cu: 69.23原子%、Ga: 30.77原子%)の密度 $\rho_{CuGa} = 8.47 \text{ g/cm}^3$ とを直線で結び、当該Cu-Ga合金の組成(Gaの含有量)に応じて内挿あるいは外挿することによって求めた値を100%として、相対密度を算出した。

[0049] <表面アルカリ金属濃度、アルカリ金属濃度比>

得られたスパッタリングターゲットのスパッタ面を、レーザーアブレーションICP-MS(LA-ICP-MS)を用いてスパッタ面のアルカリ金属を含む金属成分を測定した。得られた金属成分の濃度からアルカリ金属濃度の原子%を計算し、スパッタ面のアルカリ金属濃度とした。スパッタ面の中心座標を(X=0mm, Y=0mm)とした場合、(X=-70mm, Y=50mm)、(X=-70mm, Y=-50mm)、(X=0mm, Y=0mm)、(X=70mm, Y=50mm)、(X=70mm, Y=-50mm)の5箇所についてそれぞれサンプリングを行い、これらの測定結果の平均値を「表面アルカリ金属濃度」とした。このときアルカリ金属濃度が検出下限以下であった場合は0とした。レーザー条件は、例えばビーム径を1

00 μm 、パルス周期 10 Hz、レーザー出力 2 mJ、走査速度 50 $\mu\text{m}/\text{s}$ で分析面積を 1 mm 角とした。試料の表面状態や組成によってレーザー条件は、適宜調整を行った。さらに、乾式加工によって 1 mm 以上加工した後の同様の 5 箇所 の 平均値を「内部のアルカリ金属濃度」とした。アルカリ金属濃度に対して、以下の計算式を用いて、「表面アルカリ金属濃度比」を算出した。

表面アルカリ金属濃度比 (%) = (表面アルカリ金属濃度) / (内部のアルカリ金属濃度) $\times$ 100

[0050] <スパッタ面の表面粗さ R_a >

作製したスパッタリングターゲットのスパッタ面を、粗さ測定装置 (Mitutoyo Surf Test SV-3000) によって加工面に対して垂直の方向の表面粗さ R_a を測定した。

[0051] <大気中 3 日保管後の外観の評価>

作製したスパッタリングターゲットの破片を大気中 (温度 15 $^{\circ}\text{C}$ ~ 35 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度 20 ~ 60 %) に 3 日間放置した。放置前と比較して変色のなかったものを A、全体的に薄い黄色に変色したものあるいは、薄い黄色の斑点状に変色したものを B、暗黄色から黒色に変色したものを C とした。なお、本発明例 5 の外観観察結果を図 2 に、比較例 2 の外観観察結果を図 3 に示す。

[0052] <真空排気時間の評価>

作成したスパッタリングターゲットをスパッタ装置に装着し、ターボ分子ポンプとロータリーポンプを備えた排気システムにて、12 時間排気を行った後の真空度を記録した。

[0053] <初回スパッタ時異常放電評価>

上記真空排気を行った後、スパッタガスとして Ar ガス、流量 50 sccm、圧力 0.67 Pa、投入電力 2 W / cm^2 にて 30 分間スパッタリングを行い、DC 電源装置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計測した。DC 電源としては、例えば HPK06Z-SW6 (京三製作所社製) を使用した。

[0054] [表1]

		金属成分の組成(原子%)												アルカリ 金属 化合物	相対 密度 (%)
		Ga	Na	K	In	Al	Ag	Zn	Sn	Bi	Sb	Mg	Cu及び 不可避 不純物		
本 発 明 例	1	25	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	NaF	97
	2	30	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	Na ₂ S	98
	3	35	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	Na ₂ Se	93
	4	40	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	NaCl	94
	5	20	-	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	KF	95
	6	15	-	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	K ₂ S	96
	7	40	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	K ₂ Se	92
	8	35	-	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	KCl	95
	9	30	-	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	KBr	96
	10	10	3.0	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	Na ₂ S, KF	94
	11	25	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	NaF	85
	12	25	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	NaF	93
	13	25	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	NaF	92
	14	20	-	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	KF	87
	15	20	-	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	KF	93
	16	20	-	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	KF	95
	17	35	-	1.0	3.0	-	-	-	-	-	-	-	残部	KF	98
	18	40	5.0	-	-	2.0	-	-	-	-	-	-	残部	NaF	96
	19	35	3.0	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	残部	Na ₂ S	95
	20	30	-	2.0	-	-	-	2.5	-	-	-	-	残部	KF	97
	21	30	-	5.0	-	-	-	-	5.0	-	-	-	残部	KCl	98
	22	25	3.0	-	-	-	-	-	-	3.0	-	-	残部	NaF	98
	23	30	5.0	-	-	-	-	-	-	-	4.0	-	残部	Na ₂ S	99
	24	40	-	2.0	-	-	-	-	-	-	-	1.0	残部	KF	95
	25	35	-	1.0	-	-	0.5	-	-	1.0	-	-	残部	KCl	97
比 較 例	1	20	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	Na ₂ Se	92
	2	30	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	KF	93
	3	25	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	NaF	92
	4	35	-	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	K ₂ S	94
	5	33	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	NaF	96
	6	35	-	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	残部	K ₂ S	94
	7	30	-	1.0	-	2.0	-	-	-	-	-	-	残部	KF	96
	8	30	-	2.0	-	-	1.0	-	-	-	-	-	残部	KF	94
	9	30	-	1.0	-	-	-	2.5	-	-	-	-	残部	KF	96
	10	25	3.0	-	-	-	-	-	5.0	-	-	-	残部	NaF	98
	11	35	-	4.0	-	-	-	-	-	3.0	-	-	残部	K ₂ S	97
	12	33	2.0	-	-	-	-	-	-	-	4.0	-	残部	NaF	96
	13	35	-	4.0	-	-	-	-	-	-	-	1.0	残部	K ₂ S	93
	14	30	-	4.0	2.0	-	-	-	-	-	-	-	残部	K ₂ S	96
	15	25	2.0	-	6.0	-	-	-	-	-	-	-	残部	NaF	99
	16	40	-	4.0	-	-	-	-	7.0	-	-	-	残部	K ₂ S	99

[0055]

[表2]

		機械研磨条件			超音波洗浄条件		
		純水 供給量 (ml/min)	紙 やすり 番手	研磨 時間 (min)	時間 (min)	回数	洗浄前後の pH変化 (%)
本 発 明 例	1	100	1000	15	30	3	3
	2	200	2000	10	20	1	0
	3	100	1000	10	40	1	3
	4	10	2000	20	30	7	2
	5	200	4000	10	30	3	4
	6	200	2000	25	40	3	2
	7	50	1000	10	30	5	1
	8	100	2000	20	30	3	2
	9	200	3000	15	15	2	3
	10	100	2000	10	30	1	2
	11	100	1000	15	30	3	5
	12	100	240	15	30	3	7
	13	50	4000	5	15	1	9
	14	200	4000	10	30	3	6
	15	200	240	15	30	1	10
	16	100	2000	5	15	1	10
	17	200	2000	20	30	1	2
	18	100	1000	10	30	3	0
	19	200	2000	5	30	1	3
	20	50	1000	20	30	2	2
	21	100	2000	20	15	3	3
	22	100	2000	5	15	3	4
	23	200	4000	10	30	5	0
	24	50	2000	10	15	2	5
	25	100	240	10	15	1	7
比 較 例	1	無し					
	2	無し					
	3	無し			5	1	10
	4	100	2000	10	10	1	7
	5	100	1000	15	無し		
	6	100	200	10	10	1	8
	7	無し					
	8	無し					
	9	無し					
	10	100	1000	15	無し		
	11	無し			5	1	10
	12	100	200	10	10	1	7
	13	無し					
	14	無し			5	1	10
	15	100	1000	10	30	3	0
	16	200	2000	5	30	1	3

[0056]

[表3]

		表面アルカリ 金属濃度		アルカリ 金属濃度比 (表面/内部)		表面 粗さ Ra (μm)	大気中で 3日保管後の 外観観察	12時間 真空引き後の 真空到達度 (Pa)	初回 スパッタ時の 異常放電回数 (count/30min)
		Na (原子%)	K (原子%)	Na (%)	K (%)				
本発明例	1	0.9	—	18	—	1.1	B	3.2E-04	0
	2	0	—	0	—	0.9	A	2.3E-04	2
	3	0.7	—	66	—	1.2	A	3.6E-04	4
	4	1.4	—	35	—	0.9	B	2.2E-04	5
	5	—	0.6	—	29	0.7	B	4.6E-04	3
	6	—	0	—	0	0.8	A	3.8E-04	0
	7	—	0	—	0	1.0	A	2.9E-04	1
	8	—	0	—	0	1.0	A	2.7E-04	0
	9	—	1.5	—	75	0.8	B	4.4E-04	5
	10	0.6	0	21	0	1.0	A	3.0E-04	1
	11	1.3	—	26	—	1.3	B	5.3E-04	21
	12	1.4	—	28	—	1.8	B	5.1E-04	9
	13	3.9	—	78	—	0.9	B	6.7E-04	21
	14	—	0.9	—	45	1.1	B	5.3E-04	27
	15	—	1.5	—	75	1.7	B	6.6E-04	19
	16	—	1.4	—	70	0.8	B	7.0E-04	22
	17	—	0.2	—	20	0.9	A	5.3E-04	0
	18	0.0	—	0	—	1.1	A	2.3E-04	0
	19	0.6	—	20	—	0.8	B	4.6E-04	3
	20	—	0.2	—	10	0.9	A	3.0E-04	1
	21	—	1.2	—	24	0.8	B	4.6E-04	4
	22	1.2	—	40	—	1.0	B	5.3E-04	12
	23	0.0	—	0	—	0.9	A	2.3E-04	0
	24	—	1.3	—	65	0.9	B	6.6E-04	16
	25	—	0.7	—	70	0.8	B	7.0E-04	21
比較例	1	4.0	—	100	—	1.2	C	1.8E-03	105
	2	—	1.0	—	100	1.4	C	1.3E-03	73
	3	0.9	—	91	—	1.1	C	4.7E-04	45
	4	—	3.3	—	83	0.9	C	5.0E-04	67
	5	1.7	—	84	—	1.2	C	7.6E-04	54
	6	—	3.4	—	85	1.7	C	4.5E-03	93
	7	—	1.0	—	100	1.5	C	8.7E-04	58
	8	—	2.0	—	100	1.3	C	9.5E-04	76
	9	—	1.0	—	100	1.4	C	1.1E-03	66
	10	2.5	—	83	—	1.2	C	8.2E-04	84
	11	—	3.5	—	88	1.8	C	7.9E-04	101
	12	1.7	—	85	—	1.8	C	9.8E-04	94
	13	—	4.0	—	100	1.9	C	1.3E-03	112
	14	—	3.5	—	88	1.7	C	9.9E-04	129
	15	1.7	—	85	—	1.0	A	4.7E-04	146
	16	—	4.0	—	100	1.2	B	6.7E-04	189

- [0057] スパッタ面側の表面領域に、アルカリ金属濃度がターゲット内部のアルカリ金属濃度の80%未満とされたアルカリ金属の少ない表面が形成されていない比較例においては、大気中での保管後の変色が認められ、初回スパッタ時の異常放電回数が多かった。また、到達真空度も不十分であった。
- [0058] これに対して、スパッタ面側の表面のアルカリ金属濃度がターゲット内部のアルカリ金属濃度の80%未満である本発明例においては、大気中での保管後の変色が抑制されており、到達真空度も十分にあり、初回スパッタ時の異常放電回数が少なかった。
- [0059] また、本発明例11及び本発明例14は相対密度が90%未満とされ、本発明例12及び本発明例15はスパッタ面の算術平均粗さ R_a が $1.6\mu\text{m}$ を超えており、異常放電回数が若干多くなっていることが確認される。このため、相対密度は90%以上、スパッタ面の算術平均粗さ R_a は $1.6\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。
- [0060] 以上のことから、本発明例によれば、例えば大気中に長時間暴露された場合であっても、スパッタ面における吸湿を抑制でき、スパッタ成膜を安定して行うことが可能なスパッタリングターゲット及びスパッタリングターゲットの製造方法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

- [0061] アルカリ金属化合物を従来よりも多く含んだCu-Gaスパッタリングターゲットの表面劣化を防ぐことができ、CIGS太陽電池等の光吸収層となるCu-In-Ga-Se四元系合金薄膜をより安定して形成することができるようになる。

符号の説明

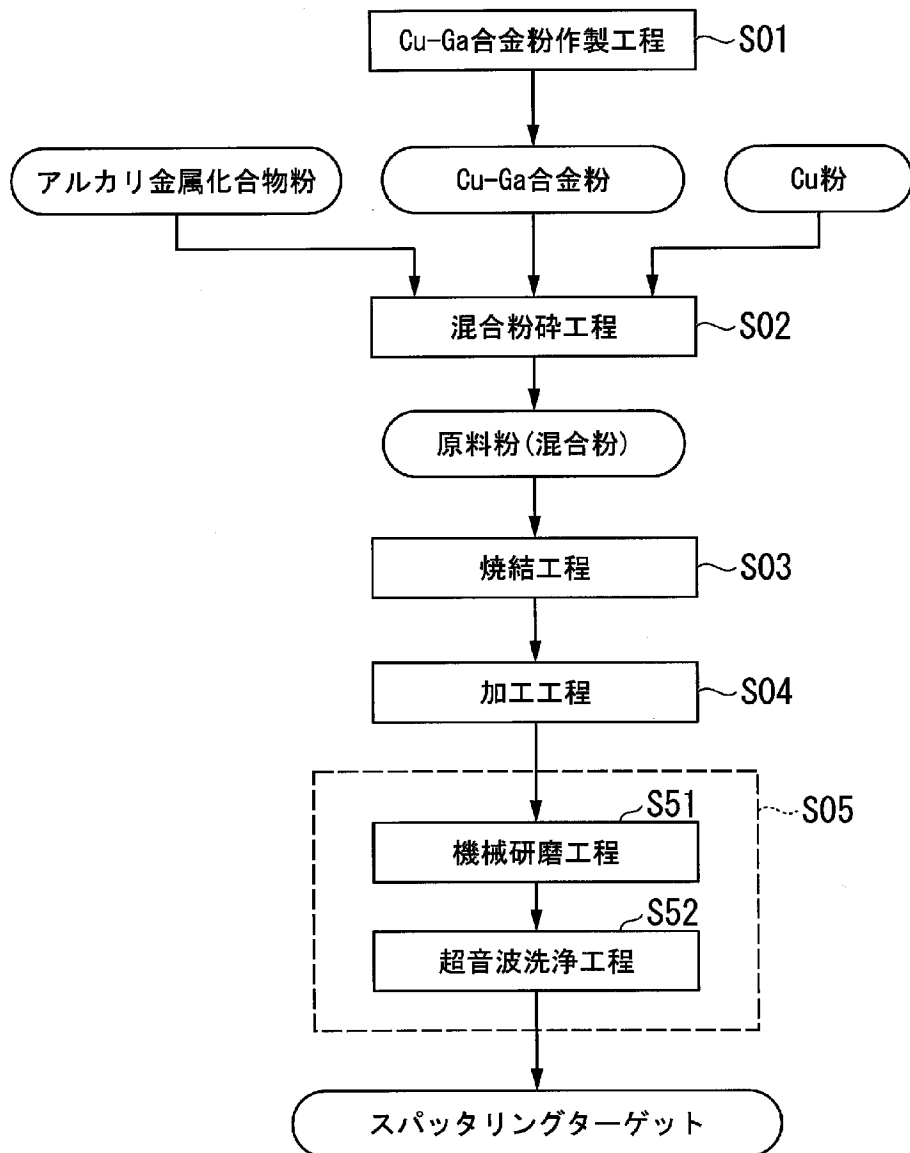
- [0062] S05 アルカリ金属除去工程
S51 機械研磨工程
S52 超音波洗浄工程

請求の範囲

- [請求項1] 金属成分として、Ga：5原子%以上60原子%以下、アルカリ金属：0.01原子%以上5原子%以下を含有し、残部がCu及び不可避免不純物からなる組成を有し、
- スパッタ面側の表面のアルカリ金属濃度が、ターゲット内部のアルカリ金属濃度の80%未満であることを特徴とするスパッタリングターゲット。
- [請求項2] スパッタ面における表面アルカリ金属濃度が1原子%以下とされていることを特徴とする請求項1に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項3] 相対密度が90%以上であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項4] 前記スパッタ面の算術平均粗さRaが1.6μm以下であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項5] 金属成分としてIn、Al、Ag、Zn、Sn、Bi、Sb及びMgから選ばれた1種以上の金属元素を合計で0.1原子%以上5.0原子%以下の範囲で含有することを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項6] 請求項1から請求項5のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲットを製造するスパッタリングターゲットの製造方法であって、
- Cu及びGaを含む原料粉末とアルカリ金属粉末とを混合粉砕する混合粉砕工程と、前記混合粉砕工程で得られた混合粉末を焼結して焼結体を得る焼結工程と、得られた前記焼結体のうちスパッタ面側の表面領域のアルカリ金属を除去するアルカリ金属除去工程と、を備えており、
- 前記アルカリ金属除去工程は、前記スパッタ面側の表面領域を機械研磨加工する機械研磨工程と、前記スパッタ面側の表面領域を超音波洗浄する超音波洗浄工程と、を備えていることを特徴とするスパッタ

リングターゲットの製造方法。

[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004581

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/34(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, C22C1/04(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i, C22C28/00(2006.01)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)

C23C14/34, B22F1/00, B22F3/24, C22C1/04, C22C9/00, C22C28/00

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

CAplus/REGISTRY (STN), DWPI (Thomson Innovation)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-34703 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 24 February 2014 (24.02.2014), the entire specification (Family: none)	1-6
A	JP 2014-37556 A (Mitsubishi Materials Corp.), 27 February 2014 (27.02.2014), the entire specification & US 2015/0211108 A1 & WO 2014/024975 A1 & TW 201432066 A & CN 104520468 A & KR 10-2015-0040294 A	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
05 April 2017 (05.04.17)

Date of mailing of the international search report
18 April 2017 (18.04.17)

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/JP2017/004581

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 2014-122372 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 03 July 2014 (03.07.2014), the entire specification (Family: none)	1-6
A	WO 2014/117190 A1 (PLANSEE SE), 07 August 2014 (07.08.2014), the entire description & JP 2016-513171 A & US 2015/0354055 A1 & EP 2951332 A1 & AT 13564 U & CN 104968828 A & TW 201439340 A & AT 13564 U1	1-6
A	JP 2012-82498 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 26 April 2012 (26.04.2012), the entire specification & CN 102451910 A & KR 10-2012-0038902 A & TW 201221660 A	1-6

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, B22F1/00(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, C22C1/04(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i, C22C28/00(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, B22F1/00, B22F3/24, C22C1/04, C22C9/00, C22C28/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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), DWPI (Thomson Innovation)

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
A	JP 2014-34703 A (住友金属鉱山株式会社) 2014.02.24, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2014-37556 A (三菱マテリアル株式会社) 2014.02.27, 明細書全体 & US 2015/0211108 A1 & WO 2014/024975 A1 & TW 201432066 A & CN 104520468 A & KR 10-2015-0040294 A	1-6
A	JP 2014-122372 A (住友金属鉱山株式会社) 2014.07.03, 明細書全体 (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

05.04.2017

国際調査報告の発送日

18.04.2017

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)

岡田 隆介

4G

3442

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	WO 2014/117190 A1 (PLANSEE SE) 2014.08.07, 明細書全体 & JP 2016-513171 A & US 2015/0354055 A1 & EP 2951332 A1 & AT 13564 U & CN 104968828 A & TW 201439340 A & AT 13564 U1	1-6
A	JP 2012-82498 A (住友金属鉱山株式会社) 2012.04.26, 明細書全体 & CN 102451910 A & KR 10-2012-0038902 A & TW 201221660 A	1-6