

(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5月11日(11.05.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/078064 A1

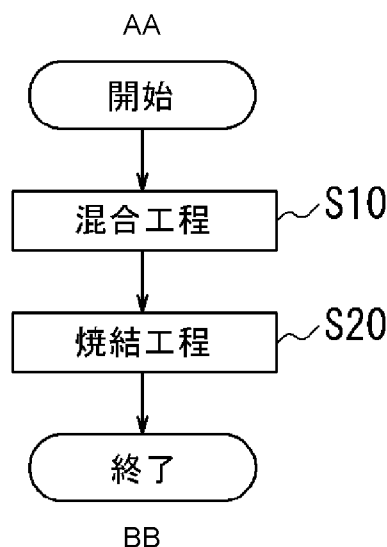
- (51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) C04B 35/453 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/082591
- (22) 国際出願日: 2016年11月2日(02.11.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-217825 2015年11月5日(05.11.2015) JP
- (71) 出願人: デクセリアルズ株式会社 (DEXERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 菅原 淳一 (SUGAWARA Junichi); 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 デクセリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 加守 雄一 (KAMORI Yuichi); 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 デクセリアルズ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司 (SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 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, 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.

[続葉有]

(54) Title: Mn-Zn-O BASED SPUTTERING TARGET AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: Mn-Zn-O系スパッタリングターゲット及びその製造方法

【図1】



S10 Mixing step
S20 Sintering step
AA Start
BB End

(57) Abstract: Provided are an Mn-Zn-O based sputtering target that can be subjected to DC sputtering and a production method therefor. The Mn-Zn-O based sputtering target according to the present invention is characterized by containing Mn, Zn, O, and an element X (wherein the element X is a single element or two elements selected from the group consisting of W and Mo) in the component composition, and having a relative density not less than 90% and a specific resistance not more than $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

(57) 要約: DCスパッタリングに供することができるMn-Zn-O系スパッタリングターゲット及びその製造方法を提供する。本発明のMn-Zn-O系スパッタリングターゲットは、Mnと、Znと、Oと、元素X（ただし、元素XはWおよびMoからなる群より選択される1種単独または2種の元素である）と、を成分組成に含み、相対密度が90%以上であり、かつ、比抵抗が $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする。



(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))

明 細 書

発明の名称：

Mn－Zn－O系スパッタリングターゲット及びその製造方法

関連出願へのクロスリファレンス

[0001] 本出願は、日本国特許出願2015-217825号（2015年11月5日出願）の優先権を主張するものであり、当該出願の開示全体を、ここに参照のために取り込む。

技術分野

[0002] 本発明は、Mn－Zn－O系スパッタリングターゲット及びその製造方法に関し、特に、光情報記録媒体の記録層の形成に供して好適な、元素X（元素XはWまたはMo）を成分組成に含むMn－Zn－O系スパッタリングターゲット及びその製造方法に関する。

背景技術

[0003] 合金又は焼結体からなるスパッタリングターゲットにArイオン等を衝突させるスパッタリング法は、ガラスコーティング、半導体素子製造、フラットパネルディスプレイ製造、光情報記録媒体（記録型光ディスク）の記録層形成などの幅広い技術分野において行われている。

[0004] これらのうち、例えば光情報記録媒体の技術分野では、取り扱うデータの増大に伴い大容量化が益々求められている。ここで、光情報記録媒体は読み込み専用と記録型に大別され、このうち記録型は、追記型と書き換え型の2種類に区分することができる。追記型光ディスクの記録層材料として、従来は有機色素材料が広く検討されてきたが、近年の大容量化に伴い無機材料も広く検討されるようになってきた。

[0005] 現状、追記型光ディスクの無機系記録層材料として、パラジウム酸化物系材料が実用化されている。しかしながら、Pdは希少金属であるために材料コストが高い。そこで、当該無機系記録層材料として、安価な材料コストで十分良好な記録特性を得るために、マンガン酸化物系の材料が開発されてい

る。

[0006] このようなマンガン酸化物系の材料からなる記録層として、Mnの酸化物と、金属Ma（但し、金属MaはMg、Mo、SiおよびTeから選択される）の酸化物とを含み、さらに金属M（Sn、Zn、Bi等から選択される）を含むMn-Zn-Ma-O系記録層が特許文献1において提案されている。そして特許文献1では、上記Mn-Zn-Ma-O系記録層を成膜する具体的な手法として、コスパッタ（「多元スパッタ」とも呼ばれる）法を開示している。特許文献1に記載の技術を用いることで、希少金属であるPdを用いずに、材料：Mn-Zn-Ma-O系記録層が実現される。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2013/183277号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ここで、前述の材料からなるMn-Zn-Ma-O系記録層のように、複数種の元素を含有する層をスパッタリング法で形成する方法の一つとして、特許文献1に開示されているように、それぞれの元素からなる複数のターゲットをスパッタする多元スパッタ法が挙げられる。他の方法として、複数の元素を含有する1枚の複合ターゲットを単一ターゲットとしてスパッタリングする方法が挙げられる。ここで、多元スパッタ法は、装置が大型化してコストアップ要因になる上、組成ずれが生じやすいという欠点がある。この欠点を考慮すると、量産化の観点では1枚の複合ターゲットを用いて、DC（直流）スパッタリング法を用いる方が好ましい。

[0009] 前掲の特許文献1は、情報記録媒体作製用のスパッタリングターゲットとして、Mnの酸化物を含み、上記Mnの酸化物の一部または全部は、Mnの価数が+4未満の酸化物状態で存在するターゲットを提案している。さらに、特許文献1では、このターゲットにおいて、上記酸化物状態で存在するM

nの酸化物は、熱分解しない Mn_3O_4 であることが好ましいことも提案している。さらに、このターゲットは、Mn以外の金属または該金属の酸化物をさらに含んでもよく、特許文献1では、上記金属は、Sn、Zn、Bi、Ge、Co、W、CuおよびAlからなる群より選ばれる1種以上であることも提案されている。さらに、Zr、Al、Ta、Mo、Si、Mg、Hf、V、Ti、Sb及びTeのうち、任意の金属元素が添加されてもよいことが提案されている。

[0010] しかしながら、特許文献1は、具体的なMn-Zn-O系の複合スパッタリングターゲットについては言及していない。Mnと、Znと、元素X（ただし、XはWまたはMoである）と、Oとを成分組成に含むMn-Zn-O系の複合スパッタリングターゲットは、これまでのところ確立されていないのである。

[0011] そこで、本発明は、元素X（ただし、XはWまたはMoである）を含むMn-Zn-O系スパッタリングターゲット及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、前記諸目的を達成すべく鋭意検討を行い、酸化マンガン粉末、酸化亜鉛粉末、酸化タングステン粉末を原料として、Mn-Zn-W-O系スパッタリングターゲットの作製を試みた。また、上記Mn-Zn-W-O系スパッタリングターゲットにおいて、酸化タングステン粉末に替えて、酸化モリブデン粉末を原料として、Mn-Zn-Mo-O系スパッタリングターゲットの作製も試みた。こうして試作したスパッタリングターゲットのいずれも、高抵抗となって十分な導電性が得られないためDCスパッタリングに供すると異常放電（「アーキング」とも呼ばれる。）が発生してしまう。代わりに、原料を全て上記元素の金属粉末として、Mn-Zn-W-O系スパッタリングターゲットおよびMn-Zn-Mo-O系スパッタリングターゲットのそれぞれの作製を試みた。しかしながら、金属亜鉛の融点は酸化亜鉛に比べて低いため、十分な品質のスパッタリングターゲットを作製する

ことは困難である。

[0013] そこで本発明者は、スパッタリングターゲットの高密度化と、低抵抗化とを両立するために、原料粉末として酸化物粉末および金属粉末を組み合わせることで作製することを着想した。元素X（ただし、XはWまたはMoである）を含むMn-Zn-O系スパッタリングターゲットが、密度及び抵抗に関する所定の条件を両立している場合には、DCスパッタリングに供しても異常放電が発生しないことを本発明者らは知見し、本発明を完成させるに至った。

[0014] 本発明は、本発明者による前記知見に基づくものであり、前記諸課題を解決するための手段としては以下の通りである。即ち、

<1> Mnと、Znと、Oと、元素X（ただし、XはWおよびMoからなる群より選択される1種単独または2種の元素である）と、を成分組成に含むMn-Zn-O系スパッタリングターゲットであって、

相対密度が90%以上であり、かつ、比抵抗が $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とするスパッタリングターゲットである。

該<1>に記載のMn-Zn-O系スパッタリングターゲットは、混合相に元素Xからなる粒子が分散しているので、DCスパッタリングに供することが可能なMn-Zn-O系スパッタリングターゲットを提供することができる。

[0015] <2> 前記元素XはWであり、

前記スパッタリングターゲットのX線回折スペクトルにおいて、Wに起因するピークの最大ピーク強度 P_w に対するMn及びOのみから構成されるマンガニ酸化物に起因するピークの最大ピーク強度 P_{MnO} の比 P_{MnO}/P_w が、0.027以下であり、

前記最大ピーク強度 P_w に対する WMnO_4 結晶相に起因するピークの最大ピーク強度 P_{WMnO} の比 P_{WMnO}/P_w が0.024以上である、前記<1>に記載のスパッタリングターゲットである。

[0016] <3> 前記元素XはMoであり、

前記スパッタリングターゲットのX線回折スペクトルにおいて、Moに起

因するピークの最大ピーク強度 P_{Mo} に対する Mn 及び O のみから構成されるマンガン酸化物に起因するピークの最大ピーク強度 P_{MnO} の比 P_{MnO}/P_{Mo} が、0.027 以下であり、

前記最大ピーク強度 P_{Mo} に対する $Zn_2Mo_3O_8$ 結晶相に起因するピークの最大ピーク強度 P_{ZnMoO} の比 P_{ZnMoO}/P_{Mo} が 0.015 以上である、前記<1>に記載のスputteringターゲットである。

[0017] <4> Mn と、Zn と、前記元素 X との合計 100 原子% に対して Mn : 4 ~ 40 原子%、Zn : 15 ~ 60 原子%、前記元素 X : 5 ~ 40 原子% である、前記<1>~<3>のいずれかに記載のスputteringターゲットである。

[0018] <5> Cu、Mg、Ag、Ru、Ni、Zr、Sn、Bi、Ge、Co、Al、In、Pd、Ga、Te、V、Si、Ta、Cr、Tb からなる群より選択される 1 種単独又は 2 種以上の元素を前記成分組成に更に含む、前記<1>~<3>のいずれかに記載のスputteringターゲットである。

[0019] <6> 前記 Cu、Mg、Ag、Ru、Ni、Zr、Sn、Bi、Ge、Co、Al、In、Pd、Ga、Te、V、Si、Ta、Cr、Tb からなる群より選択される 1 種単独又は 2 種以上の元素の含有率は、前記スputteringターゲットの構成元素のうち、O を除いた合計 100 原子% に対して 8 ~ 70 原子% である、前記<5>に記載のスputteringターゲットである。

[0020] <7> 前記<1>に記載の Mn-Zn-O 系スputteringターゲットを製造する方法であって、

マンガン酸化物粉末と、亜鉛酸化物粉末と、前記元素 X を成分含有する金属粉末とを、12 時間以上湿式混合する混合工程と、

該混合工程の後、前記混合粉末を 700℃ 以上の温度で焼結する焼結工程と、を含むことを特徴とする製造方法である。

該<7>に記載の製造方法によれば、DC スputtering に供することが可能な Mn-Zn-O 系スputteringターゲットの製造方法を提供するこ

とができる。

[0021] <8> 前記混合粉末は、Cu、Mg、Ag、Ru、Ni、Zr、Sn、Bi、Ge、Co、Al、In、Pd、Ga、Te、V、Si、Ta、Cr、Tbからなる群より選択される1種単独又は2種以上の元素の単体又は化合物からなる粉末を更に含む、前記<7>に記載の製造方法である。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、従来における前記諸問題を解決し、前記目的を達成することができ、DCスパッタリングに供することが可能なMn-Zn-O系スパッタリングターゲット及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明の一実施形態に従うスパッタリングターゲットの製造方法を説明するためのフローチャートである。

[図2]実施例1-1に係るスパッタリングターゲットのX線回折スペクトルである。

発明を実施するための形態

[0024] (Mn-Zn-O系スパッタリングターゲット)

本発明のMn-Zn-O系スパッタリングターゲットは、Mnと、Znと、元素Xと、Oとを成分組成に含むMn-Zn-O系スパッタリングターゲットである。以下、本発明のMn-Zn-O系スパッタリングターゲットを単に「ターゲット」と称し、本発明に従うターゲットを詳細に説明する。なお、元素XはWおよびMoからなる群より選択される1種単独または2種の元素であり、以下、単に「元素XはWまたはMoである」と記載する。

[0025] <ターゲット>

本発明の一実施形態に従うターゲットは、Mnと、Znと、元素Xと、Oとを成分組成に含み、さらに、必要に応じて、その他の成分組成を含む。

そして、このターゲットにおいて、相対密度が90%以上であり、かつ、比抵抗が $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが肝要である。

[0026] <<元素X>>

前述のとおり、元素XはWまたはMoである。すなわち、元素XはWの1種単独からなることができ、元素XはMoの1種単独からなることができる。また、元素XはWおよびMoの2種の元素からなることもできる。ここで、元素XがWおよびMoの2種の元素からなるとは、ターゲットの成分組成にWおよびMoが共に含まれることを意味する。

[0027] <<相対密度>>

本実施形態に従うターゲットが高密度であることを示す指標として、本明細書では相対密度を用いることとする。ターゲットの相対密度を90%以上とすることが、本発明の特徴事項の一つである。

なお、相対密度とは、ターゲットの原料粉が100%充填されたと仮定して計算した場合の仮想密度に対する、原料分を焼結した後の実測密度である。

[0028] 本実施形態に従うターゲットの相対密度は、91%以上であることが好ましく、92%以上であることがより好ましい。相対密度は高いほど好ましい。

[0029] <<比抵抗>>

一方、本実施形態に従うターゲットが低抵抗であることを示す指標として、本明細書では比抵抗を用いることとする。ターゲットの比抵抗を $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とすることが、本発明の特徴事項の一つである。なお、ターゲットの比抵抗は、 $9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましく、 $8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることがより好ましい。比抵抗は低ければ低いほど好ましい。

[0030] 本実施形態に従うターゲットが、前述の相対密度と、比抵抗との両方の条件を満足することで、DCスパッタリングに供した際に異常放電の発生を抑制することができるターゲットとなることが本発明者らによって確認された。さらに、いずれか一方の条件を満足するだけでは、異常放電の発生を十分に抑制することはできないことも確認された。このように、本実施形態に従い、DCスパッタリングに供することができるMn-Zn-O系スパッタリ

ングターゲットを提供することができる。また、本実施形態に従うターゲットは、光情報記録媒体の記録層の形成に供して特に好適であるが、用途が何ら限定されるものではない。

[0031] <Wに起因するピーク>

ここで、本実施形態に従うターゲットのX線回折スペクトルにおいて、元素XがWである場合、Wに起因するピークの最大ピーク強度 P_w に対するMn及びOのみから構成されるマンガン酸化物に起因するピークの最大ピーク強度 P_{MnO} の比 P_{MnO}/P_w が、0.027以下であることが好ましい。さらに、この最大ピーク強度 P_w に対する $WMnO_4$ 結晶相に起因するピークの最大ピーク強度 P_{WMnO} の比 P_{WMnO}/P_w が0.024以上であることが好ましい。これらの条件を満たす場合、ターゲットが高密度化されているためである。以下、これらのピーク強度についてより詳細に説明する。

[0032] <<Mn及びOのみから構成されるマンガン酸化物>>

まず、Mn及びOのみから構成されるマンガン酸化物とは、 Mn_3O_4 （酸化マンガン（II，III））及び Mn_2O_3 （酸化マンガン（III））などの、酸化マンガンであり、後述の $WMnO_4$ などの、Mn及びO以外の元素を含むマンガン複合酸化物は除外される。マンガン酸化物としては、他に MnO 、 MnO_2 、 MnO_3 及び Mn_2O_7 なども挙げられる。以下、本明細書においては、マンガン酸化物のうち、Mn及びOのみから構成される酸化マンガンを単に「酸化マンガン」と称し、Mn及びO以外の元素を含む複合酸化物を「マンガン複合酸化物」と称し、両者を区分する。本実施形態に従うターゲットにおいて、酸化マンガンの結晶相がターゲットに実質的に存在しないことが好ましく、その実質的な存否はX線回折におけるピーク強度を用いて特定することができる。

[0033] ーターゲットのX線回折スペクトルにおける強度ー

なお、ターゲットのX線回折スペクトルの取得は、常法に従い行うことができ、例えばSmartlab；株式会社リガク製を用いて、ターゲット表面を $\theta-2\theta$ スキャンしてスペクトルを取得すればよい。X線回折の測定条

件はターゲットに応じて適宜定まり、例えば以下の条件の範囲内から選択することができる。

X線源：Cu-K α 線

出力設定：20～100 kV、10～100 mA

測角範囲： $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$

スキャン速度： $1^\circ \sim 4^\circ$ (2 θ /min)、連続スキャン

発散スリット： $0.5^\circ \sim 2^\circ$

散乱スリット： $0.5^\circ \sim 2^\circ$

受光スリット：0.1 mm～0.5 mm

[0034] -Wのピーク強度-

Wの回折ピークは、 $40.26^\circ \pm 0.3^\circ$ 、 $58.27^\circ \pm 0.3^\circ$ などの範囲で検出され、これらのうちの最大値をWに起因するピークの最大ピーク強度 P_w （単位：cps、以下同じ。）とし、基準強度とすればよい。元素XがWである場合、このターゲットのX線回折スペクトルにおいて、Wに起因するピークの最大ピーク強度 P_w が、ターゲット中の各成分のピークの最大ピーク強度のうち最大強度となることが多いためである。酸化マンガンの起因するピークの最大ピーク強度 P_{MnO} について、例えば Mn_3O_4 の回折ピークは $28.88^\circ \pm 0.3^\circ$ 、 $59.84^\circ \pm 0.3^\circ$ などの範囲で検出され、 Mn_2O_3 の場合には $32.98^\circ \pm 0.3^\circ$ 、 $55.24^\circ \pm 0.3^\circ$ などの範囲で検出される。これらのうち、酸化マンガンの回折ピークが有意に検出される場合には、酸化マンガンの起因するピークのピーク強度の最大値を最大ピーク強度 P_{MnO} とする。酸化マンガンの回折ピークがX線回折スペクトルのバックグラウンドに埋没している場合（例えばバックグラウンド強度の1.1倍以下）には、回折ピークが検出されないとみなしてピーク強度 P_{MnO} を0（ゼロ）とする。

[0035] 比 P_{MnO}/P_w が0.027以下であれば、酸化マンガンの結晶相がターゲットに実質的に存在しないとみなすことができる。酸化マンガンの結晶相がターゲットに実質的に存在しない場合には、焼結が十分に進んで相対密度が

高まり、焼結密度も高いことを意味する。

[0036] なお、比 P_{MnO}/P_w としては、前述の範囲内であれば特に制限されないが、0.027以下であることが好ましく、0.01以下であることがより好ましく、0（すなわち、酸化マンガンの回折ピークが検出されない）であることが最も好ましい。

[0037] <<WMnO₄結晶相>>

さらに、元素XがWである場合のターゲットの相対密度が高いことを示す指標として、WMnO₄結晶相が存在することが好ましい。焼結が十分に進むとWMnO₄の形態が存在するようになるからである。WMnO₄結晶相の存在はWMnO₄結晶相に起因するピークの存在により特定することができ、この実施形態においては、WMnO₄結晶相に起因するピークが存在することが好ましい。なお、WMnO₄結晶相に起因するピークが存在するとは、X線回折スペクトルにおけるバックグラウンドに対して有意なピークが検出されることを意味する。

[0038] -WMnO₄結晶相に起因するピークのピーク強度 P_{WMnO} -

WMnO₄結晶相に起因する回折ピークは、 $29.80^\circ \pm 0.3^\circ$ 、 $30.23^\circ \pm 0.3^\circ$ などの範囲で検出され、これらのピークのうちの最大強度となるピークの強度を最大ピーク強度 P_{WMnO} とすると、比 P_{WMnO}/P_w が0.02以上であれば、WMnO₄結晶相が確実に存在することとなり、好ましい。さらに、比 P_{WMnO}/P_w が0.03以上であることがより好ましく、0.04以上であることが最も好ましい。

[0039] <Moに起因するピーク>

また、本実施形態に従うターゲットのX線回折スペクトルにおいて、元素XがMoである場合、Moに起因するピークの最大ピーク強度 P_{Mo} に対するMn及びOのみから構成されるマンガン酸化物に起因するピークの最大ピーク強度 P_{MnO} の比 P_{MnO}/P_{Mo} が、0.027以下であることが好ましい。さらに、この最大ピーク強度 P_{Mo} に対するZn₂Mo₃O₈結晶相に起因するピークの最大ピーク強度 P_{ZnMoO} の比 P_{ZnMoO}/P_{Mo} が0.015以上であるこ

とが好ましい。これらの条件を満たす場合、ターゲットの相対密度が確実に高くなっているためである。以下、これらのピーク強度についてより詳細に説明する。

[0040] −Moのピーク強度−

Moの回折ピークは、 $40.52^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ 、 $58.61^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ などの範囲で検出され、これらのうちの最大値をMoに起因するピークの最大ピーク強度 P_{Mo} 。(単位：cps、以下同じ。)とし、基準強度とすればよい。元素XがMoである場合、このターゲットのX線回折スペクトルにおいて、Moに起因するピークの最大ピーク強度 P_{Mo} が、ターゲット中の各成分のピークの最大ピーク強度のうち最大強度となることが多いためである。比 P_{MnO}/P_{Mo} が0.027以下であれば、元素XがWである場合と同様に、酸化マンガンの結晶相がターゲットに実質的に存在しないとみなすことができる。

[0041] なお、比 P_{MnO}/P_{Mo} としては、前述の範囲内であれば特に制限されないが、0.02以下であることが好ましく、0.01以下であることがより好ましく、0（すなわち、酸化マンガンの回折ピークが検出されない）であることが最も好ましい。

[0042] <<Zn₂Mo₃O₈結晶相>>

さらに、元素XがMoである場合のターゲットの相対密度が高いことを示す指標として、Zn₂Mo₃O₈結晶相が存在することが好ましい。焼結が十分に進むと、Zn₂Mo₃O₈の形態が存在するようになるためである。Zn₂Mo₃O₈結晶相の存在はZn₂Mo₃O₈結晶相に起因するピークの存在により特定することができ、この実施形態においては、Zn₂Mo₃O₈結晶相に起因するピークが存在することが好ましい。なお、Zn₂Mo₃O₈結晶相に起因するピークが存在するとは、X線回折スペクトルにおけるバックグラウンドに対して有意なピークが検出されることを意味する。

[0043] −Zn₂Mo₃O₈結晶相に起因するピークのピーク強度 P_{ZnMoO} −

Zn₂Mo₃O₈結晶相に起因する回折ピークは、 $17.88^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ 、

25. 27° ± 0. 3° などの範囲で検出され、これらのピークのうちの最大強度となるピークの強度を最大ピーク強度 P_{ZnMoO} とすると、比 P_{ZnMoO} / P_{Mo} が 0. 015 以上であれば、 $Zn_2Mo_3O_8$ 結晶相が確実に存在することとなり、好ましい。さらに、比 P_{ZnMoO} / P_{Mo} が 0. 02 以上であることがより好ましく、0. 03 以上であることが最も好ましい。

[0044] なお、元素XとしてW及びMoの両方を用いる場合、 P_W 及び P_{Mo} のそれぞれを用いて、酸化マンガンの結晶相がターゲットに実質的に存在しないことと、 $WMnO_4$ 結晶相および $Zn_2Mo_3O_8$ 結晶相が存在することを確認することができる。

[0045] <<成分比>>

ここで、本実施形態に従うターゲットの成分比としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、Mnと、Znと、元素Xとの合計100原子%に対してMn：4～40原子%、Zn：15～60原子%、元素X：5～40原子%とすることができる。

[0046] <<その他の成分>>

本実施形態に従うターゲットには、必要に応じて他の金属元素がさらに含まれていてもよい。これら金属元素を適宜含有させることで、本実施形態に従うターゲットを例えば情報記録媒体の記録層形成に供する場合に、記録層の透過率、反射率および記録感度を変化させて、多層構造の記録層とすることができる。この目的のために、本実施形態に従うターゲットは、Mg、Ag、Ru、Ni、Zr、Sn、Bi、Ge、Co、Al、In、Pd、Ga、Te、V、Si、Ta、Cr、Tbからなる群より選択される1種単独又は2種以上の元素を成分組成に更に含むことが好ましい。

[0047] ーその他の成分の成分比ー

上記Mg、Ag、Ru、Ni、Zr、Sn、Bi、Ge、Co、Al、In、Pd、Ga、Te、V、Si、Ta、Cr、Tbからなる群より選択される1種単独又は2種以上の元素の含有率は、スパッタリングターゲットの構成元素のうち、O（酸素）を除いた合計100原子%に対して8～70原

子%とすることができ、この範囲で用途に応じて適宜選択することができる。

[0048] なお、本実施形態に従うターゲットの形状は何ら限定されることはなく、円盤状、円筒状、四角形板状、長方形板状、正方形板状など、任意の形状とすることができ、ターゲットの用途に応じて適宜選択することができる。また、ターゲットの幅及び奥行きの大さき（円形の場合には直径）についても、mmオーダー～mオーダー程度の範囲で、ターゲットの用途に応じて適宜選択することができる。例えばターゲットが円形の場合、一般的には直径50mm～300mm程度である。厚みについても同様であるが、一般的には1mm～20mm程度である。

[0049] <ターゲットの製造方法>

次に、図1を用いて、前述の本発明の一実施形態に従うターゲットの製造方法を説明する。本発明の一実施形態に従うターゲットの製造方法は、混合工程（S10）と、焼結工程（S20）と、を含み、さらに、必要に応じて適宜選択した、その他の工程を含む。

[0050] <<混合工程（S10）>>

混合工程（S10）は、マンガン酸化物粉末と、亜鉛酸化物粉末と、元素Xを成分含有する金属粉末とを含む混合粉末を、12時間以上湿式混合する工程である。

湿式混合の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば従来公知のボールミル装置を用いた湿式混合方法、などが挙げられる。本工程で混合する混合粉末及び混合条件を以下に説明する。

[0051] 混合粉末は、マンガン酸化物粉末と、亜鉛酸化物粉末と、元素Xを成分含有する金属粉末とを含み、必要に応じて、その他の粉末を含んでもよい。

[0052] マンガン酸化物粉末

マンガン酸化物粉末としては、目的に応じて適宜選択することができ、 Mn_3O_4 （酸化マンガン（II, III））及び Mn_2O_3 （酸化マンガン（III））の他、 MnO 、 MnO_2 、 MnO_3 及び Mn_2O_7 など Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 、な

どを用いることができる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、 Mn_3O_4 粉末がより好ましい。焼結温度と融点の関係のためである。

なお、マンガン酸化物粉末の平均粒径としては、目的に応じて適宜選択することができる。 Mn_3O_4 粉末の平均粒径としては、市販の $3\mu m \sim 7\mu m$ 程度とすることができる。

[0053] ー亜鉛酸化物粉末ー

亜鉛酸化物粉末としては、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、酸化亜鉛(ZnO)粉末、過酸化亜鉛(ZnO_2)粉末、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、 ZnO 粉末がより好ましい。焼結温度と融点の関係のためである。

なお、亜鉛酸化物粉末の平均粒径としては、目的に応じて適宜選択することができる。また、 ZnO 粉末の平均粒径としては、市販の $1\mu m \sim 3\mu m$ 程度とすることができる。

[0054] ー元素Xを成分含有する金属粉末ー

元素Xを成分含有する金属粉末としては、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、Wの単体からなる金属タングステン粉末、Moの単体からなる金属モリブデン粉末、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。元素XがWおよびMoである場合には、金属タングステン粉末及び金属モリブデン粉末を共に用いる。

なお、元素Xを成分含有する金属粉末の平均粒径としては、目的に応じて適宜選択することができる。金属タングステン粉末の平均粒径としては、市販の $2\mu m \sim 5\mu m$ 程度とすることができる。また、金属モリブデン粉末の平均粒径としては、市販の $1\mu m \sim 5\mu m$ 程度とすることができる。

[0055] ーその他の粉末ー

その他の粉末としては、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、

Cu、Mg、Ag、Ru、Ni、Zr、Sn、Bi、Ge、Co、Al、In、Pd、Ga、Te、V、Si、Ta、Cr、Tbからなる群より選択される1種単独又は2種以上の元素の単体又は化合物からなる粉末、などが挙げられる。ここで、製造するターゲットの所望の目的に応じて、かかる粉末を混合粉末に含ませてもよい。

[0056] ー混合時間ー

ここで、混合粉末を12時間以上湿式混合することが本実施形態において肝要である。混合時間を12時間以上とすることにより、十分に混合粉末を混合することができるので、焼結中の酸化マンガンの固相反応を促進して、焼結後の酸化マンガンの結晶相の残留を抑制することができる。また、上記範囲の中でも、混合時間を16時間以上とすることが好ましく、20時間以上とすることがより好ましく、24時間以上とすることが最も好ましい。24時間混合すると、混合の効果が飽和するものの、24時間以上混合しても構わず、上限を意図するものではないが、工業的な生産性を考慮し、上限を168時間と設定することができる。

[0057] <<焼結工程(S20)>>

焼結工程(S20)は、混合工程(S10)の後に行う工程であって、混合粉末を700℃以上の温度で焼結する焼結工程である。

[0058] ー焼結ー

焼結法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、不活性ガス雰囲気中でのホットプレス、熱間等方圧加圧法(HIP法; Hot Isostatic Pressing)、などが挙げられる。

[0059] ここで、混合粉末を700℃以上の温度で焼結することが、本実施形態において肝要である。焼結温度を700℃以上とすることにより、焼結後の酸化マンガンの結晶相の残留を抑制することができる。

[0060] なお、焼結時間は特に限定されず、適宜選択することが可能であり、一般的に行われる1時間～6時間程度の焼結時間とすればよい。

[0061] 以上の工程を経て相対密度が90%以上、かつ、比抵抗が $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot$

c m以下のMn-Zn-O系スパッタリングターゲットを製造することができる。

[0062] <<その他の工程>>

その他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、混合粉末の成形工程、などが挙げられる。

[0063] -成形工程-

なお、上記混合粉末の成形工程は、本発明において必須ではなく、ターゲットの形状を成形するために行われることがある。

実施例

[0064] 以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。

[0065] <実験例1>

以下のとおり、元素XとしてWを用い、本発明に従うターゲットとして実施例1-1を作製し、対照用のターゲットとして比較例1-1~1-3を作製し、異常放電の有無を評価した。

(実施例1-1)

原料粉末として、以下の粉末を用意した。

純度：99.9%以上、平均粒径：5 μm、Mn₃O₄粉末

純度：99.9%以上、平均粒径：1.4 μm、ZnO粉末

純度：99.9%以上、平均粒径：2 μm、W粉末

各金属元素の割合を、Mn：Zn：W=20：50：30（原子%）となるように、上記Mn₃O₄粉末、ZnO粉末及びW粉末を秤量した。秤量した各原料粉末と、各原料粉末の合計重量の3倍のジルコニアボール（直径5 mm）と、アルコールとをポリ容器に入れ、ボールミル装置にて、湿式混合を24時間行った。混合粉末を乾燥後、目開き500 μmのふるいにかけた。次いで、焼結温度：900℃、焼結時間：2時間、圧力：200 kgf/cm²、不活性ガス雰囲気中でホットプレスを行った。最後に、無酸素銅製のバ

ッキングプレートにInはんだでボンディングを行って、実施例1-1に係るターゲットを作製した。

[0066] (実施例1-2)

実施例1-1において、焼結温度を900℃とする代わりに、焼結温度を860℃とし、混合時間を24時間とする代わりに、混合時間を12時間とした以外は、実施例1-1と同様に実施例1-2に係るターゲットを作製した。

[0067] (比較例1-1)

実施例1-1において、混合時間を24時間とする代わりに、混合時間を2時間とした以外は、実施例1-1と同様に比較例1-1に係るターゲットを作製した。

[0068] (比較例1-2)

実施例1-1において、焼結温度を900℃とする代わりに、焼結温度を700℃とした以外は、実施例1-1と同様に比較例1-2に係るターゲットを作製した。

[0069] (比較例1-3)

比較例1-1において、焼結温度を900℃とする代わりに、焼結温度を700℃とした以外は、比較例1-1と同様に比較例1-3に係るターゲットを作製した。

[0070] (比較例1-4)

比較例1-1において、焼結温度を900℃とする代わりに、焼結温度を820℃とし、混合時間を24時間とする代わりに、混合時間を4時間とした以外は、実施例1-1と同様に比較例1-4に係るターゲットを作製した。

[0071] <評価>

以上の実施例1-1～1-2及び比較例1-1～1-4で作製したターゲットについて、(A) 相対密度測定、(B) 比抵抗測定及び(C) 異常放電の発生有無の評価、(D) X線回折による成分評価を行った。各評価は、次

のように行った。

[0072] (A) 相対密度測定

実施例 1-1 ~ 1-2、比較例 1-1 ~ 1-4 のそれぞれの相対密度を計算するため、ターゲットの寸法測定を行い、次いで重量測定をして各ターゲットの密度を算出した。次いで、下記式を用いて相対密度を計算した。

[数1]

[相対密度] = [焼結体の実測密度] / [原料粉が100%充填されたとして計算した仮想密度]

結果を表 1 に示す。

[0073] (B) 比抵抗測定

実施例 1-1 ~ 1-2、比較例 1-1 ~ 1-4 のそれぞれの比抵抗を、抵抗率計、MCP-T610、株式会社三菱化学アナリテックより測定した。結果を表 1 に示す。

[0074] (C) 異常放電の発生有無の評価

実施例 1-1 ~ 1-2 及び比較例 1-1 ~ 1-4 に係るターゲットをスパッタリング装置に取り付け、それぞれDCスパッタリングを行った。すなわち、スパッタリング装置内を 1×10^{-4} Pa 以下まで真空排気し、Ar ガスと O₂ ガスを導入し、装置内圧力を 0.3 Pa とした。酸素の分圧 ([O₂] / [Ar + O₂]) は、70% とした。DC 電源にて電力 5 W / cm² を印加して、30 分間スパッタリングを行い、アーキングカウンターによりスパッタリング中の異常放電の回数を計測した。なお、放電直後の異常放電は除外した。結果を表 1 に示す。

[0075] (D) 成分評価

相対密度が 90% を超える実施例 1-1 及び比較例 1-1 に係るターゲットについて、X 線回折法により、ターゲット中の成分評価を行った。X 線回折にあたっては、SmartLab ; 株式会社リガク製を用いて、 $\theta - 2\theta$ スキャンし、X 線回折スペクトルを得た。実施例 1-1 に係るターゲットの X 線回折スペクトルを代表例として図 2 に示す。なお、強度は任意単位 (a. u.) で示している。試験条件は以下のとおりである。

X線源：Cu—K α 線

出力設定：30 kV、15 mA

測角範囲： $2\theta = 15^\circ \sim 70^\circ$

スキャン速度： 2° ($2\theta/\text{min}$)、連続スキャン

発散スリット： 1°

散乱スリット： 1°

受光スリット：0.3 mm

実施例1-1では、ピーク強度比 $P_{\text{MnO}}/P_{\text{w}}$ は0であり、 $P_{\text{WMnO}}/P_{\text{w}}$ は0.04であった。一方、比較例1-1では、ピーク強度比 $P_{\text{MnO}}/P_{\text{w}}$ は0.03であり、 $P_{\text{WMnO}}/P_{\text{w}}$ は0であった。

[0076] [表1]

ターゲット	作製条件		相対密度	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	異常放電回数
	混合時間	焼結温度			
実施例 1-1	24 時間	900°C	95.0%	5.0×10^{-4}	0
実施例 1-2	12 時間	860°C	90.5%	9.0×10^{-4}	0
比較例 1-1	2 時間	900°C	91.0%	2.0×10^{-3}	30
比較例 1-2	24 時間	700°C	89.0%	8.0×10^{-4}	5
比較例 1-3	2 時間	700°C	85.0%	5.0×10^{-3}	50
比較例 1-4	4 時間	820°C	89.5%	1.1×10^{-3}	10

[0077] 以上の結果から、元素XがWの場合、本発明の相対密度及び比抵抗の両方の条件を満足する実施例1-1、1-2に係るターゲットは、異常放電の発生が抑制されることが確認された。相対密度及び比抵抗のいずれか一方の条件を満足する比較例1-1、1-2の場合、比較例1-3に比べると異常放電の発生回数は減少されるが、DCスパッタリングに供することができる程度に抑制できたということとはできない。相対密度が発明条件である90%に近く、かつ、比抵抗も発明条件の $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ に近い比較例1-4であっても、異常放電を抑制できたということとはできない。

[0078] <実験例2>

以下のとおり、元素XとしてMoを用い、本発明に従うターゲットとして実施例2-1を作製し、対照用のターゲットとして比較例2-1～2-3を作製し、異常放電の有無を評価した。

(実施例 2-1)

原料粉末として、以下の粉末を用意した。

純度：99.9%以上、平均粒径：5 μm 、 Mn_3O_4 粉末

純度：99.9%以上、平均粒径：1.4 μm 、 ZnO 粉末

純度：99.9%以上、平均粒径：2 μm 、 Mo 粉末

各金属元素の割合を、 $\text{Mn} : \text{Zn} : \text{Mo} = 20 : 50 : 30$ (原子%) となるように、上記 Mn_3O_4 粉末、 ZnO 粉末及び W 粉末を秤量した。秤量した各原料粉末と、各原料粉末の合計重量の3倍のジルコニアボール (直径 5 mm) と、アルコールとをポリ容器に入れ、ボールミル装置にて、湿式混合を24時間行った。混合粉末を乾燥後、目開き 500 μm のふるいにかけた。次いで、焼結温度：900℃、焼結時間：2時間、圧力：200 kgf / cm^2 、不活性ガス雰囲気中でホットプレスを行った。最後に、無酸素銅製のバックリングプレートに In はんだでボンディングを行って、実施例 2-1 に係るターゲットを作製した。

[0079] (比較例 2-1)

実施例 2-1 において、混合時間を24時間とする代わりに、混合時間を2時間とした以外は、実施例 2-1 と同様に比較例 2-1 に係るターゲットを作製した。

[0080] (比較例 2-2)

実施例 2-1 において、焼結温度を900℃とする代わりに、焼結温度を700℃とした以外は、実施例 2-1 と同様に比較例 2-2 に係るターゲットを作製した。

[0081] (比較例 2-3)

比較例 2-1 において、焼結温度を900℃とする代わりに、焼結温度を700℃とした以外は、比較例 2-1 と同様に比較例 2-3 に係るターゲットを作製した。

[0082] <評価>

以上の実施例 2-1 及び比較例 2-1 ~ 2-3 で作製したターゲットにつ

いて、（Ａ）相対密度測定、（Ｂ）比抵抗測定及び（Ｃ）異常放電の発生有無の評価、（Ｄ）成分評価を実験例１と同様にして行った。結果を表２に示す。

なお、評価（Ｄ）において、実施例２－１では、ピーク強度比 P_{MnO}/P_{Mo} は０であり、 P_{ZnMoO}/P_{Mo} は０．０３であった。一方、比較例２－１では、ピーク強度比 P_{MnO}/P_{Mo} は０．０３であり、 P_{ZnMoO}/P_{Mo} は０であった。

[0083] [表2]

ターゲット	作製条件		相対密度	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	異常放電回数
	混合時間	焼結温度			
実施例 2-1	24 時間	900℃	92.0%	8.0×10^{-4}	0
比較例 2-1	2 時間	900℃	90.0%	3.0×10^{-3}	70
比較例 2-2	24 時間	700℃	87.0%	9.0×10^{-4}	20
比較例 2-3	2 時間	700℃	82.0%	6.0×10^{-3}	100

[0084] 以上の結果から、元素XがMoの場合も、実験例１と同様の結果を示すことが確認された。すなわち、本発明条件である相対密度及び比抵抗の両方の条件を満足する実施例２－１に係るターゲットは、異常放電の発生が抑制されることが確認された。相対密度及び比抵抗のいずれか一方の条件を満足する比較例２－１、２－２の場合、両方の条件を満足しない比較例２－３に比べると異常放電の発生回数は減少されるが、DCスパッタリングに供することができる程度に抑制できたということはない。

産業上の利用可能性

[0085] 本発明によれば、光情報記録媒体の記録層の形成に供して特に好適な、DCスパッタリングに供することのできるMn-Zn-O系スパッタリングターゲット及びその製造方法を提供することができる。

符号の説明

[0086] S10・・・混合工程
S20・・・焼結工程

請求の範囲

- [請求項1] Mnと、Znと、Oと、元素X（ただし、元素XはWおよびMoからなる群より選択される1種単独または2種の元素である）と、を成分組成に含むMn-Zn-O系スパッタリングターゲットであって、
相対密度が90%以上であり、かつ、比抵抗が $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下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] 前記元素XはWであり、
前記スパッタリングターゲットのX線回折スペクトルにおいて、Wに起因するピークの最大ピーク強度 P_w に対するMn及びOのみから構成されるマンガン酸化物に起因するピークの最大ピーク強度 P_{MnO} の比 P_{MnO}/P_w が、0.027以下であり、
前記最大ピーク強度 P_w に対する WMnO_4 結晶相に起因するピークの最大ピーク強度 P_{WMnO} の比 P_{WMnO}/P_w が0.024以上である、請求項1に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項3] 前記元素XはMoであり、
前記スパッタリングターゲットのX線回折スペクトルにおいて、Moに起因するピークの最大ピーク強度 P_{Mo} に対するMn及びOのみから構成されるマンガン酸化物に起因するピークの最大ピーク強度 P_{MnO} の比 $P_{\text{MnO}}/P_{\text{Mo}}$ が、0.027以下であり、
前記最大ピーク強度 P_{Mo} に対する $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 結晶相に起因するピークの最大ピーク強度 P_{ZnMoO} の比 $P_{\text{ZnMoO}}/P_{\text{Mo}}$ が0.015以上である、請求項1に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項4] Mnと、Znと、前記元素Xとの合計100原子%に対してMn：4～40原子%、Zn：15～60原子%、前記元素X：5～40原子%である、請求項1～3のいずれか1項に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項5] Cu、Mg、Ag、Ru、Ni、Zr、Sn、Bi、Ge、Co、Al、In、Pd、Ga、Te、V、Si、Ta、Cr、Tbからな

る群より選択される１種単独又は２種以上の元素を前記成分組成に更に含む、請求項１～３のいずれか１項に記載のスputタリングターゲット。

[請求項6] 前記Cu、Mg、Ag、Ru、Ni、Zr、Sn、Bi、Ge、Co、Al、In、Pd、Ga、Te、V、Si、Ta、Cr、Tbからなる群より選択される１種単独又は２種以上の元素の含有率は、前記スputタリングターゲットの構成元素のうち、Oを除いた合計１００原子％に対して８～７０原子％である、請求項５に記載のスputタリングターゲット。

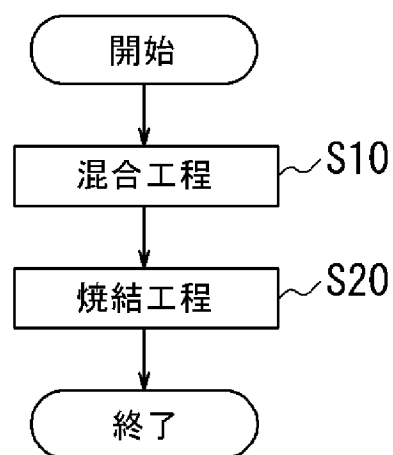
[請求項7] 請求項１に記載のMn-Zn-O系スputタリングターゲットを製造する方法であって、

マンガン酸化物粉末と、亜鉛酸化物粉末と、前記元素Xを成分含有する金属粉末とを含む混合粉末を、１２時間以上湿式混合する混合工程と、

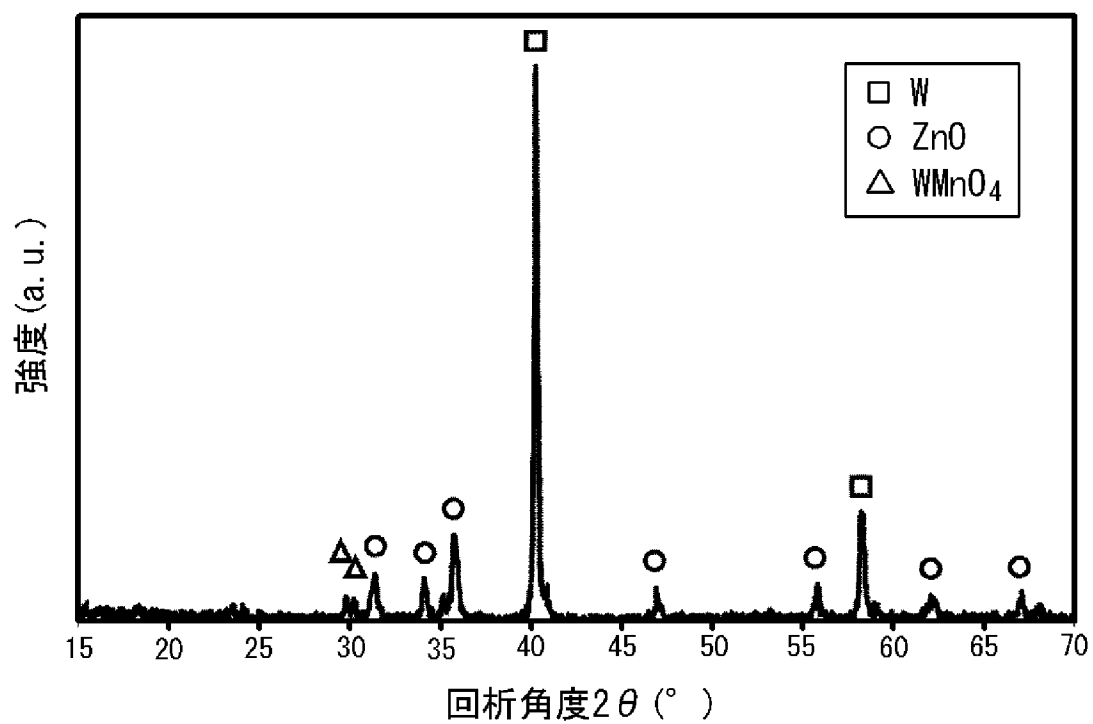
該混合工程の後、前記混合粉末を７００℃以上の温度で焼結する焼結工程と、を含むことを特徴とする製造方法。

[請求項8] 前記混合粉末は、Cu、Mg、Ag、Ru、Ni、Zr、Sn、Bi、Ge、Co、Al、In、Pd、Ga、Te、V、Si、Ta、Cr、Tbからなる群より選択される１種単独又は２種以上の元素の単体又は化合物からなる粉末を更に含む、請求項７に記載の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/082591

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/34(2006.01) i, C04B35/453(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, C04B35/453

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-105532 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 09 April 2003 (09.04.2003), claims 1, 2; paragraphs [0038], [0039], [0042], [0044] & CN 1397661 A	1, 5, 7, 8 2-4, 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
24 November 2016 (24.11.16)

Date of mailing of the international search report
06 December 2016 (06.12.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

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, C04B35/453(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, C04B35/453

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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）

JSTPlus/JST7580/JSTChina (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	JP 2003-105532 A（三井金属鉱業株式会社）2003.04.09, 請求項1、 2、段落0038、0039、0042、0044 & CN 1397661 A	1, 5, 7, 8 2-4, 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

24.11.2016

国際調査報告の発送日

06.12.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

今井 淳一

4G

6109

電話番号 03-3581-1101 内線 3416