(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 10 月 5 日(05.10.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/170152 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) *C04B 35/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/011800

(22) 国際出願日: 2017 年 3 月 23 日(23.03.2017)

(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 2016-066300 2016 年 3 月 29 日(29.03.2016) JP

(71) 出願人: ＪＸ金属株式会社(**JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大手町一丁目１番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 下宿　彰(**SHIMOJUKU Akira**); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場１８７番地４　ＪＸ金属株式会社　磯原工場内 Ibaraki (JP). 高見　英生(**TAKAMI Hideo**); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場１８７番地４　ＪＸ金属株式会社　磯原工場内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 小越　勇，外(**OGOSHI Isamu** et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門２丁目９番１４号 発明会館５階　小越国際特許事務所 Tokyo (JP).

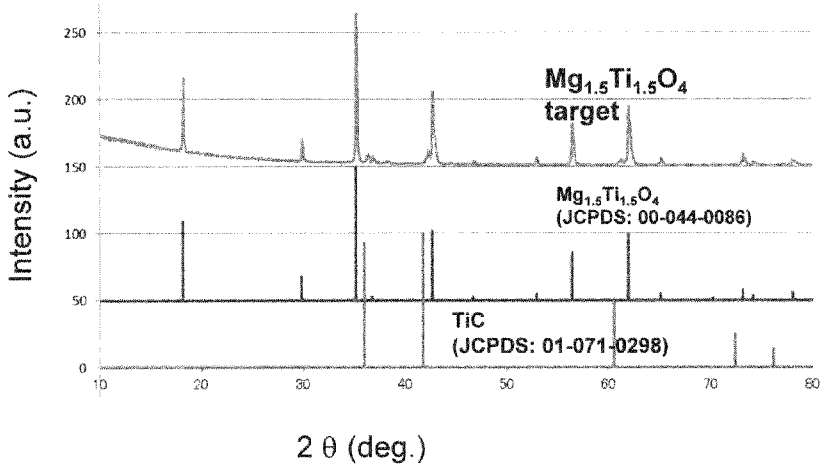
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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**: MG-TI-O SPUTTERING TARGET AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

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



(57) **Abstract**: This sputtering target is characterized by substantially containing a compound represented by an atomic ratio: $Mg_\alpha Ti_\beta O_4$ ($1 \leq \alpha < 2$, $1 < \beta \leq 2$, $\alpha + \beta = 3$). The purpose of the present invention is to provide a sputtering target which can be subjected to direct current (DC) sputtering, which provides a high film-forming rate, and is capable of significantly reducing the occurrence of particles during sputtering, and a production method therefor.

(57) 要約: 原子比：$Mg_\alpha Ti_\beta O_4$（但し、$1 \leqq \alpha < 2$、$1 < \beta \leqq 2$、$\alpha+\beta=3$）で表される化合物を実質的に含むことを特徴とするスパッタリングターゲット。本発明は、成膜速度が速い直流（ＤＣ）スパッタリングが可能であり、スパッタリングの際にパーティクルの発生を著しく低減させることができる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課題とする。

WO 2017/170152 A1

明　細　書

発明の名称 ：

Ｍｇ－Ｔｉ－Ｏスパッタリングターゲット及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、磁気ディスク装置用の磁気記録媒体やトンネル磁気抵抗効果（ＴＭＲ）素子と言ったエレクトロデバイス用の酸化マグネシウム層を形成するために用いられる酸化マグネシウム系ターゲット及びその製造方法に関し、特には、導電性を有し、ＤＣスパッタリングが可能な酸化マグネシウム系ターゲット及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、磁気ディスクの小型化・高記録密度化に伴い、磁気記録媒体の研究・開発が行われ、特に磁性層や下地層の改良が種々行われてきた。ハードディスクの記録密度は、年々急速に増大しており、現状の６００Ｇｂｉｔ／ｉｎ^{2}の面密度から、将来は１Ｔｂｉｔ／ｉｎ^{2}に達すると考えられている。１Ｔｂｉｔ／ｉｎ^{2}に記録密度が達すると、記録ｂｉｔのサイズが１０ｎｍを下回るようになり、その場合、熱揺らぎによる常磁性
化が問題となってくると予想され、現在使用されている材料、例えばＣｏ－Ｃｒ基合金にＰｔを添加して、結晶磁気異方性を高めた材料では十分でないことが予想される。１０ｎｍ以下のサイズで安定的に強磁性として振舞う磁性粒子は、より高い結晶磁気異方性を持っている必要があるためである。

[0003] 上記のような理由から、Ｌ１$_0$構造を持つＦｅＰｔ相が超高密度記録媒体材料として注目されている。Ｌ１$_0$構造を持つＦｅＰｔ相は高い結晶磁気異方性とともに、耐食性、耐酸化性に優れているため、磁気記録媒体としての応用に適した材料と期待されているものである。そして、ＦｅＰｔ相を超高密度記録媒体材料として使用する場合には、規則化したＦｅＰｔ磁性粒子を磁気的に孤立させた状態で出来るだけ高密度に方位をそろえて分散させるという技術の開発が求められている。ＦｅＰｔ薄膜に磁気異方性を付与するために

は、結晶方向を制御することが必要とされているが、これは単結晶基板を選択することで容易に可能となる。磁化方位軸を垂直に配向させるには、ＦｅＰｔ層の下地層として酸化マグネシウム膜が適していることが報告されている。

[0004] また、酸化マグネシウム膜は、磁気ヘッド（ハードディスク用）やＭＲＡＭに用いられるＴＭＲ素子の絶縁層（トンネル障壁）等としても使用されることが知られている。上記のような酸化マグネシウム膜は、古くは真空蒸着法によって形成されていたが、最近は製造工程の簡略化や大面積化を容易にするために、スパッタリング法を用いた酸化マグネシウム膜の製作が行われている。酸化マグネシウムスパッタリングとして、例えば、特許文献１には、平均結晶粒径１０μｍ以下、焼結体密度３．０ｇ／ｃｍ^{3}以上、抗折力１００ｋｇｆ／ｍｍ^{2}以上、ターゲット表面の中心線平均粗さＲａ：１μｍ以下であるＭｇＯスパッタリングターゲットが開示され、特許文献２には、結晶異方性を持つ多結晶ＭｇＯ焼結体からなるスパッタリングターゲットが開示されている。

[0005] ＭｇＯスパッタリングターゲットは、絶縁性材料であるため、通常、高周波（ＲＦ）スパッタリングが用いられる。しかしながら、このＲＦスパッタリングは、成膜速度が遅いために生産性が悪く、また、パーティクルの発生が多いという問題があった。このようなことから、本出願人は、以前、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）に、これと同じＮａＣｌ型の結晶構造を持ち、かつ格子定数が近い値を有する、導電性の酸化チタン（ＴｉＯ）を含有させることにより、スパッタリングターゲットに導電性を付与し、成膜速度の速いＤＣスパッタリングを可能とする技術を提供した（特許文献３）。

なお、上記に関連して、特許文献４には、ガスセンサーに関する技術であるが、ＭｇＯにＴｉＯを０．１～４０モル量％固溶させた酸化物系セラミックスが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０００－１６９９５６号公報

特許文献2：特開２００９－１７３５０２号公報

特許文献3：国際公開第ＷＯ２０１４／１５６４９７号

特許文献4：特開平８－５７０８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記ＭｇＯ－ＴｉＯスパッタリングターゲットは、ＤＣスパッタリングが可能であり生産性を向上させることができたが、一方、パーティクルを低減することが困難であるとの問題が生じた。これは、ＭｇＯ相とＴｉＯ相とが２相に分離したターゲット組織を有していることで、高抵抗相（ＭｇＯ相等）に起因してパーティクルが発生することが考えられる。本発明は、このような問題を解決するためになされたものであり、ＤＣスパッタリングの際に、パーティクルの発生が少なく、安定したスパッタリングが可能な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課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を行った結果、Ｍｇ－Ｔｉ－Ｏを含む化合物相を形成し、パーティクルの起点となり易い高抵抗相（ＭｇＯ等）の生成を極力低減することで、ＤＣスパッタリングの際にパーティクルの発生を抑制することができるとの知見を得た。このような知見に基づき、本発明者らは、以下の発明を提供する。

１）原子比：$Mg_{\alpha}Ti_{\beta}O_4$（但し、$1 \leqq \alpha < 2$、$1 < \beta \leqq 2$、$\alpha + \beta = 3$）で表される化合物を含むスパッタリングターゲットであって、当該化合物の面積比率が８５％以上であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

２）原子比：$Mg_{\alpha}Ti_{\beta}O_4$（但し、$1 \leqq \alpha < 2$、$1 < \beta \leqq 2$、$\alpha + \beta = 3$）で表される化合物の面積比率が９５％以上であることを特徴とする上記１）に記載のスパッタリングターゲット。

３）原子比：$Mg_{\alpha}Ti_{\beta}O_4$（但し、$1 \leqq \alpha < 2$、$1 < \beta \leqq 2$、$\alpha + \beta = 3$

）で表される化合物以外に、ＭｇＯ、ＴｉＣ、又は、原子比：$Mg_{\gamma}Ti_{2-\gamma}O_3$（但し、０≦γ≦１）で表される化合物を含有することを特徴とする上記１）又は２）に記載のスパッタリングターゲット。

４）カーボン含有量が２０００ｗｔｐｐｍ以下であることを特徴とする上記１）～３）のいずれか一に記載のスパッタリングターゲット。

５）バルク抵抗率が１Ω・ｃｍ以下である上記１）～４）のいずれか一に記載のスパッタリングターゲット。

６）相対密度が９５％以上であることを特徴とする上記１）～５）のいずれか一に記載のスパッタリングターゲット。

７）ＭｇＯ粉末、ＴｉＯ粉末を混合し、混合粉末を不活性ガス雰囲気中、１８００～１９００℃で加熱して合成し、得られた合成粉末を１１００～１５００℃、プレス圧２００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上の条件で焼結す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。

８）ＭｇＯ粉末、TiO_2粉末、TiH_2粉末を混合し、混合粉末を１１００～１４００℃、プレス圧２００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上の条件で焼結す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。

９）純度９９．９％以上の原料粉末を使用することを特徴とする上記８）又は９）に記載のスパッタリングターゲットの製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明のスパッタリングターゲットは実質的に単一の化合物相からなり、このようなターゲットを用いてＤＣスパッタリングすることで、パーティクルの発生量を著しく低減することができるという優れた効果を有する。また、従来の通り、ＲＦスパッタリング用の高価なＲＦ電源を必要としないので、装置設備のコストを低減することができるという優れた効果を有する。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例１のスパッタリングターゲットのＸＲＤの分析結果を示す図である。

[図2]実施例１のスパッタリングターゲットのレーザー顕微鏡写真を示す図で

ある。

[図3]実施例２のスパッタリングターゲットのＸＲＤの分析結果を示す図である。

[図4]実施例２のスパッタリングターゲットのレーザー顕微鏡写真を示す図である。

[図5]実施例２のスパッタリングターゲットの反射電子像を示す図である。

[図6]実施例２のスパッタリングターゲットの二次電子像を示す図である。

[図7]実施例５のスパッタリングターゲットの二次電子像を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明のスパッタリングターゲットは、原子比：$Mg_{\alpha}Ti_{\beta}O_4$（但し、$1 \leqq \alpha < 2$、$1 < \beta \leqq 2$、$\alpha + \beta = 3$）で表される化合物を面積比率で８５％以上含有し、好ましくは、面積比率で９５％以上含有するものである。このようにターゲットが実質的に単一の化合物から構成されていることで、ＤＣスパッタリングの際の高抵抗相（ＭｇＯなど）を起点とするパーティクルの発生を効果的に防止することができる。前記化合物の代表的なものとしては、$Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$が挙げられる。なお、Mg_2TiO_4の場合、後述の比較例の通り、ターゲットのバルク抵抗率が大きく、ＤＣスパッタリングは困難であるため、上記α、βの数値範囲から$\alpha = 2$、$\beta = 1$が除かれる。

[0012] ターゲットを構成する化合物の特定について、ターゲット中心近傍、半径２ｃｍの円内で測定した値が代表すると考えてよい。また、ターゲット特性（組成）は基本同一であるので、焼結体の端材（ターゲット形状に加工する際に余った切れ端）を対象として分析、測定した結果（値）をターゲット材の値とすることもできる。

具体的には、焼結体端材の中心に近い箇所から採取した５ｇ程度の試料を粉末化し、酸などで溶解した後、ＭｇとＴｉについてはＩＣＰ質量分析計を用いて分析し、酸素については、Ｘ線回折分析（ＸＲＤ）を用い、メインピークが$Mg_{\alpha}Ti_{\beta}O_4$となっていることを確認できれば、Ｏの原子比が４であると判断する。 ＸＲＤ測定用サンプルは、同じくターゲット材となる焼結体

の端材から採取したバルク状のサンプルの一面を平坦な鏡面を得るまで研磨し、その研磨面を測定するのが望ましい。なお、研磨面は、外周部から８ｍｍ程度の場所に相当する面である。

[0013] ターゲットを構成する各化合物の面積比率は以下のようにして算出する。

まず、ターゲット材となる焼結体の端材において、前記の組成分析とＸＲＤ測定で特定された化合物を確認する。次に、ＳＥＭ／ＥＤＳ或いはＥＰＭＡで反射電子像を取得し、構成元素の分布図（面分析データ）と照らして反射電子像の濃淡部分と構成元素の濃淡により、$Mg_{\alpha}Ti_{\beta}O_4$（但し、$1 \leqq \alpha < 2$、$1 < \beta \leqq 2$、$\alpha + \beta = 3$）と、$Mg_{\alpha}Ti_{\beta}O_4$以外の化合物の位置を判別する。このとき、$Mg_{\alpha}Ti_{\beta}O_4$以外の化合物が明瞭に識別できる倍率（５０～５００倍）に調整して反射電子像を取得する。なお、反射電子像の濃淡部分に焦点を合わせてＥＤＳ又はＥＰＭＡで簡易定量分析することで化合物の位置を判別することも可能である。

化合物の判別後に、反射電子像のコントラスト差を利用し、画像解析ソフトウェアで二値化する。なお、反射電子像は試料や測定条件により明暗やコントラストが微妙に変化するので、二値化するときの閾値は濃淡領域の形状に合わせて適宜調整する。次に、二値化した$Mg_{\alpha}Ti_{\beta}O_4$に相当する部分のピクセル数を算出し、総ピクセル数との比率を算出し面積比とする。なお、画像は５枚以上取得し、各々について面積比を算出し平均値をとる。

[0014] ピクセル数は、画像ファイルを構成する最小単位であり、本発明において、解析する画像ファイルのピクセル数は７２０（横）×５４０（縦）ピクセル（＝３８８８００ピクセル）とする。そして、この３８８８００ピクセルのうち、何ピクセルが$Mg_{\alpha}Ti_{\beta}O_4$に相当するかをソフトウェアで計算して、総ピクセル数との比率から、その面積比を算出する。また、前述の通り、ＳＥＭ／ＥＤＳ、ＥＰＭＡにおける観察面積は、$Mg_{\alpha}Ti_{\beta}O_4$以外の化合物が明瞭に識別できる倍率（５０～５００倍）に調整して、画像を取得するため、その都度、ピクセル数は異なるが、画像解析ソフトウェアを用いて、最終的に全ての画像をピクセル数が７２０（横）×５４０（縦）ピクセルにな

るよう処理する。

[0015] 本発明のスパッタリングターゲットは、原子比：$Mg_{\alpha}Ti_{\beta}O_4$（但し、$1 \leqq \alpha < 2$、$1 < \beta \leqq 2$、$\alpha + \beta = 3$）で表される化合物を実質的に含むものであるが、製造工程で、ＭｇＯ、ＴｉＣ、又は、原子比：$Mg_{\gamma}Ti_{2-\gamma}O_3$（但し、$0 \leqq \gamma \leqq 1$）で表される化合物が形成される場合がある。これらの化合物は、$Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$と比べて比抵抗や機械的強度が異なるため、スパッタリングの際にパーティクルの発生原因となりやすい。このような化合物は合成や焼結の過程で形成されるため、製造条件を適切に調整することで、その形成を抑制することができる。なお、$Mg_{\gamma}Ti_{2-\gamma}O_3$（但し、$0 \leqq \gamma \leqq 1$）相の代表的なものとして、$Mg_{0.5}Ti_{1.5}O_3$が挙げられる。

[0016] また、本発明において、スパッタリングターゲットの平均結晶粒径は２０μｍ以下であることが好ましい。このような微細な結晶組織とすることで、さらなるパーティクル発生を抑制することができるとともに、安定したスパッタリングを可能とする。ターゲットの平均結晶粒径は、原料粉末の粒子径だけではなく、焼結条件によっても変化するため、焼結条件を適切に制御する必要があり、焼結温度としては、１４００℃以下が好ましい。なお、平均結晶粒径は、円盤状ターゲットの場合、面内５点（中心１点、直行する２本の直径上の半径の１／２の位置４点）について切断法を用いて測定し、その平均値とする。

[0017] 本発明のスパッタリングターゲットは、カーボン量を２０００ｗｔｐｐｍ以下とすることが好ましい。不純物であるカーボンは、スパッタリングターゲット中のＴｉと反応して、ＴｉＣを生成することがあり、このＴｉＣはパーティクルの発生原因になることがある。カーボンは、焼結の際に用いるグラファイトダイス或いは合成るつぼから混入することがあり、ダイスやるつぼの材質を変更したり、焼成温度を低めに設定するといった工夫をしたりすることで、カーボンの混入を抑制することができる。カーボン量は、赤外線吸収法（ＬＥＣＯ製の炭素分析装置等）を用いて、ターゲット材となる焼結体の端材のうち中心に近い箇所から採取した５ｇ程度の試料を粉末化したも

のを測定する。

[0018] 本発明のスパッタリングターゲットは、相対密度を９５％以上、さらには、相対密度９８％以上とすることが好ましい。また、バルク抵抗率を１０Ω・ｃｍ以下、さらには０．５Ω・ｃｍ以下とすることが好ましい。密度が高く、バルク抵抗率が低いターゲットは、安定的なＤＣスパッタリングを可能とすると共に、パーティクルの発生を低減することができる。後述するように、高密度化や低抵抗化は、原料粉末の粒子径、焼結温度、プレス圧力等を適切に制御することにより、実現することができる。

[0019] なお、相対密度は、理論密度に対する焼結体の実測密度の比で示され、理論密度は、$Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$：３．７５ｇ／ｃｍ^3、Mg_2TiO_4：３．５６ｇ／ｃｍ^3、$MgTi_2O_4$：４．０１ｇ／ｃｍ^{3}とする。また、バルク抵抗率は、ターゲットの面内５箇所（中心１点、直行する２本の直径上の半径の１／２の位置４点）について、四端子法により抵抗率を測定し、その平均値とする。

[0020] 本発明のスパッタリングターゲット、以下の方法によって、作製することができる。

（１）事前に合成する方法

原料粉として、純度３Ｎ以上の、ＭｇＯ粉末、ＴｉＯ粉末を用意する。ＭｇＯ粉末は平均粒径が１０μｍ以下、ＴｉＯ粉末は平均粒径が５０μｍ以下のものを使用するのが好ましい。粉末の粒径がこの範囲を超えると均一な混合が困難となり、また偏析と結晶の粗大化が生じるため好ましくない。原料粉末の粒径は微細な方が良いが、ＴｉＯは微細化が難しく、生産上の観点から、平均粒径０．１μｍ以上とすることが好ましい。

[0021] 次に、これらの原料粉末を所定のモル比（例えば、１：１）となるように秤量し、乳鉢等の公知の手法を用いて粉砕を兼ねて混合する。このようにして得られた混合粉末をグラファイトるつぼに充填し、不活性ガス雰囲気中で焼成を行う。この焼成の過程で原料が酸化して、$Mg_\alpha Ti_\beta O_4$（但し、$1 \leqq \alpha < 2$、$1 < \beta \leqq 2$、$\alpha + \beta = 3$）が合成される。このとき、焼成温度は１

８００℃以上、１９００℃以下とする。

[0022] 次に、焼成した粉末を必要に応じて、再度乳鉢で粉砕、混合した後、この粉末をグラファイトダイスに充填し、真空又は不活性ガス雰囲気下でホットプレス法を用いて焼結する。焼結時の保持温度は１１００℃以上１５００℃以下（望ましくは１３００℃以上１５００℃以下）とし、焼結時のプレス圧力は２００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上、望ましくは３００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上の圧力範囲とする。なお、ホットプレス以外にも、プラズマ放電焼結法など様々な加圧焼結方法を使用することができる。特に、熱間静水圧焼結法は焼結体の密度向上に有効である。その後、このようにして得られた焼結体を旋盤等により所望の形状に加工して、スパッタリングターゲットを作製することができる。

[0023] （２）焼結と同時に合成する方法

原料粉として、純度３Ｎ以上の、ＭｇＯ粉末、TiO_2粉末、TiH_2粉末を用意する。ＭｇＯ粉末は平均粒径が１０μｍ以下、TiO_2粉末は平均粒径が５０μｍ以下、TiH_2粉末は平均粒径が４５μｍ以下のものを使用するのが好ましい。粉末の粒径がこの範囲を超えると均一な混合が困難となり、また偏析と結晶の粗大化が生じるため好ましくない。原料粉末の粒径は微細な方が良いが、TiH_2粉末は微細化が難しく、酸化もし易いことから、平均粒径１μｍ以上とすることが好ましい。

[0024] 次に、これらの原料粉末を所定のモル比（例えば、$Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$の場合は、ＭｇＯ：TiO_2：TiH_2＝６：５：１）となるように秤量し、乳鉢等の公知の手法を用いて、粉砕を兼ねて混合する。このようにして得られた混合粉末をホットプレス法で真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気において成型、焼結する。また、ホットプレス以外にも、上記と同様、プラズマ放電焼結法など様々な加圧焼結法を使用することができる。焼結時の保持温度は１１００℃以上１４００℃以下（望ましくは、１３００℃以上１４００℃以下）の温度範囲とする。また、焼結時のプレス圧力は２００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上、望ましくは３００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上の圧力範囲とする。このようにして得られ

た焼結体を、旋盤等により所望の形状に加工して、スパッタリングターゲットを作製することができる。

実施例

[0025] 以下、実施例及び比較例に基づいて説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例によって何ら制限されるものではない。すなわち、本発明は特許請求の範囲によってのみ制限されるものであり、本発明に含まれる実施例以外の種々の変形を包含するものである。

[0026] （実施例１）

原料粉として、平均粒径１μｍ、純度４Ｎ（９９．９９％）のＭｇＯ粉末、平均粒径３０μｍ、純度３Ｎ（９９．９％）のＴｉＯ粉を用意した。そして、表１に記載される組成比となるようにこれらの原料粉を調合した。次に、秤量した粉末を、乳鉢にて両粉末が均一に分散するように１時間混合・粉砕した。その後、乳鉢から取り出した粉末をグラファイトダイスに充填し、加圧はせず、Ａｒ雰囲気中、１８００℃で焼成を行った。その後、焼成したものを再度乳鉢で１時間混合した。次に、乳鉢から取り出した粉末を直径１８０ｍｍのグラファイトダイスに充填し、ホットプレス装置を用いて成形・焼結させた。ホットプレスの条件は、真空雰囲気、保持温度１５００℃とし、昇温開始時から保持終了まで２５０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}で加圧した。

[0027] このようにして作製した焼結体について、アルキメデス法による密度測定を行った結果、相対密度９９％であった。また、四端子法により焼結体のバルク抵抗測定を行った結果、０．０２７Ω・ｃｍであった。さらに、この焼結体の端材について、ＩＣＰ質量分析計を用いてＭｇとＴｉの濃度分析を行い、ＸＲＤ分析を実施した結果、$Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$を含むことを確認した。ＸＲＤ分析結果を図１に示す。また、他の化合物として、図２に示す通り、ＴｉＣが存在することが観察された。反射電子像から画像解析ソフトウェアを使用して面積比を算出した結果、$Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$は面積比にして約９７％存在していた。ＴｉＣは焼成中にグラファイトダイスとＴｉＯとが反応して生成されたものを考えられる。

[0028] さらに、焼結体を、ターゲット形状へ旋盤で切削加工し、円盤状のターゲットを作製した。これをＤＣスパッタ装置に取り付け、スパッタリングを行った。スパッタリングの条件は、スパッタパワー：０．５ｋＷ、Ａｒガス圧：５Ｐａとし、直径１０ｍｍのシリコン基板上に３０秒間成膜した。そして、Ｓｉ基板上における直径が２５０ｎｍ以上パーティクルをパーティクルカウンターで測定した結果、４３個と良好な結果を示した。

[0029]（実施例２）

原料粉として、平均粒径１μｍ、純度４Ｎ（９９．９９％）のＭｇＯ粉末、平均粒径３０μｍ、純度３Ｎ（９９．９％）のTiO_2粉末、平均粒径４５μｍ、純度３Ｎ（９９．９５）のTiH_2粉末を用意した。そして、表１に記載される組成比となるようにこれらの原料粉を調合した。次に、秤量した粉末を、乳鉢にてこれらの粉末が均一に分散するように１時間混合・粉砕した。その後、乳鉢から取り出した粉末を、直径１８０ｍｍのグラファイトダイスに充填しホットプレス装置を用いて成形・焼結させた。ホットプレスの条件は、真空雰囲気、保持温度１４００℃とし、昇温開始時から保持終了まで２５０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}で加圧した。

[0030] このようにして作製した焼結体について、アルキメデス法による密度測定を行った結果、相対密度９９％であった。また、四端子法により焼結体のバルク抵抗測定を行った結果、０．２０６Ω・ｃｍであった。さらに、この焼結体の端材について、ＩＣＰ質量分析計を用いてＭｇとＴｉの濃度分析を行い、ＸＲＤ分析を実施した結果、$Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$を含むことを確認した。ＸＲＤ分析結果を図３に示す。

また、レーザー顕微鏡を用いて表面観察を行った結果、図４に示す通り空隙の少ない組織を有していることがわかった。さらに、ＳＥＭで組織観察した結果、図５に示す通り、他の化合物として、$Mg_{0.5}Ti_{1.5}O_3$が存在することが観察された。反射電子像から画像解析ソフトウェアを使用して面積比を算出した結果、$Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$は面積比にして約８９％存在していた。また、図６に示す通り、$Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$部を高倍率で観察した結果

、三重点の見られる平衡組織を有していることがわかった。

さらに、焼結体を、ターゲット形状へ旋盤で切削加工し、円盤状のターゲットを作製した。これをＤＣスパッタ装置に取り付け、実施例１と同様の条件でスパッタリングを行った結果、このときのパーティクル個数は７６個と良好な結果を示した。

[0031]（実施例３）

原料粉として、平均粒径１μｍ、純度４Ｎ（９９．９９％）のＭｇＯ粉末、平均粒径３０μｍ、純度３Ｎ（９９．９％）のＴｉＯ粉を用意した。そして、表１に記載される組成比となるようにこれらの原料粉を調合した。次に、秤量した粉末を、乳鉢にて両粉末が均一に分散するように１時間混合・粉砕した。その後、乳鉢から取り出した粉末をグラファイトダイスに充填し、加圧はせず、Ａｒ雰囲気中、１９００℃で焼成を行った。その後、焼成したものを再度乳鉢で１時間混合した。次に、乳鉢から取り出した粉末を直径１８０ｍｍのグラファイトダイスに充填し、ホットプレス装置を用いて成形・焼結させた。ホットプレスの条件は、真空雰囲気、保持温度１４００℃とし、昇温開始時から保持終了まで２５０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}で加圧した。

[0032] このようにして作製した焼結体について、アルキメデス法による密度測定を行った結果、相対密度９８％であった。また、四端子法により焼結体のバルク抵抗測定を行った結果、０．０４１Ω・ｃｍであった。さらに、この焼結体の端材について、ＩＣＰ質量分析計を用いてＭｇとＴｉの濃度分析を行い、ＸＲＤ分析を実施した結果、$Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$を含むことを確認した。

また、他の化合物として、ＴｉＣが存在することが観察された。反射電子像から画像解析ソフトウェアを使用して面積比を算出した結果、$Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$は面積比にして、約９５％存在していた。ＴｉＣは焼成中にグラファイトダイスとＴｉＯとが反応して生成されたものを考えられる。

さらに、焼結体を、ターゲット形状へ旋盤で切削加工し、円盤状のターゲットを作製した。これをＤＣスパッタ装置に取り付け、実施例１と同様の条

件でスパッタリングを行った結果、このときのパーティクル個数は３７個と良好な結果を示した。

[0033]（実施例４）

原料粉として、平均粒径１μｍ、純度４Ｎ（９９．９９％）のＭｇＯ粉末、平均粒径３０μｍ、純度３Ｎ（９９．９％）のＴｉO_2粉末、平均粒径４５μｍ、純度３Ｎ（９９．９５）のＴｉH_2粉末を用意した。そして、表１に記載される組成比となるようにこれらの原料粉を調合した。次に、秤量した粉末を、乳鉢にてこれらの粉末が均一に分散するように１時間混合・粉砕した。その後、乳鉢から取り出した粉末を、直径１８０ｍｍのグラファイトダイスに充填しホットプレス装置を用いて成形・焼結させた。ホットプレスの条件は、真空雰囲気、保持温度１３００℃とし、昇温開始時から保持終了まで２５０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}で加圧した。

[0034] このようにして作製した焼結体について、アルキメデス法による密度測定を行った結果、相対密度９９％であった。また、四端子法により焼結体のバルク抵抗測定を行った結果、０．２８６Ω・ｃｍであった。さらに、この焼結体の端材について、ＩＣＰ質量分析計を用いてＭｇとＴｉの濃度分析を行い、ＸＲＤ分析を実施した結果、$Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$を含むことを確認した。

また、ＳＥＭで組織観察した結果、他の化合物として、$Mg_{0.5}Ti_{1.5}O_3$が存在することが観察された。反射電子像から画像解析ソフトウェアを使用して面積比を算出した結果、$Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$は面積比にして約９１％存在していた。

さらに、焼結体を、ターゲット形状へ旋盤で切削加工し、円盤状のターゲットを作製した。これをＤＣスパッタ装置に取り付け、実施例１と同様の条件でスパッタリングを行った結果、このときのパーティクル個数は９５個と良好な結果を示した。

[0035]（実施例５）

原料粉として、平均粒径１μｍ、純度４Ｎ（９９．９９％）のＭｇＯ粉末

、平均粒径３０μｍ、純度３Ｎ（９９．９％）のＴｉO_2粉末、平均粒径４５μｍ、純度３Ｎ（９９．９５）のＴｉH_2粉末を用意した。そして、表１に記載される組成比となるようにこれらの原料粉を調合した。なお、この組成比は、狙い組成が$Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_{3.9}$となるように調整したもので、酸素を意図的に減らし実施例２や実施例４で発生した、$Mg_{0.5}Ti_{1.5}O_3$の発生を防ぐことを目的としたものである。

次に、秤量した粉末を、乳鉢にてこれらの粉末が均一に分散するように１時間混合・粉砕した。その後、乳鉢から取り出した粉末を、直径１８０ｍｍのグラファイトダイスに充填しホットプレス装置を用いて成形・焼結させた。ホットプレスの条件は、真空雰囲気、保持温度１４００℃とし、昇温開始時から保持終了まで２５０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}で加圧した。

[0036] このようにして作製した焼結体について、アルキメデス法による密度測定を行った結果、相対密度９８％であった。また、四端子法により焼結体のバルク抵抗測定を行った結果、０．１１０Ω・ｃｍであった。さらに、この焼結体の端材について、ＩＣＰ質量分析計を用いてＭｇとＴｉの濃度分析を行い、ＸＲＤ分析を実施した結果、$Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$を含むことを確認した。

また、ＳＥＭで組織観察した結果、図７に示すように、他の化合物としてＭｇＯが存在することが観察された。反射電子像から画像解析ソフトウェアを使用して面積比を算出した結果、$Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$は面積比にして、約９７％存在していた。

さらに、焼結体を、ターゲット形状へ旋盤で切削加工し、円盤状のターゲットを作製した。これをＤＣスパッタ装置に取り付け、実施例１と同様の条件でスパッタリングを行った結果、このときのパーティクル個数は３９個と良好な結果を示した。

[0037]（実施例６）

原料粉として、平均粒径１μｍ、純度４Ｎ（９９．９９％）のＭｇＯ粉末、平均粒径３０μｍ、純度３Ｎ（９９．９％）のＴｉO_2粉末、平均粒径４５

μｍ、純度３Ｎ（９９．９５）のＴｉH_2粉末を用意した。そして、表１に記載される組成比となるようにこれらの原料粉を調合した。次に、秤量した粉末を、乳鉢にてこれらの粉末が均一に分散するように１時間混合・粉砕した。その後、乳鉢から取り出した粉末を、直径１８０ｍｍのグラファイトダイスに充填しホットプレス装置を用いて成形・焼結させた。ホットプレスの条件は、真空雰囲気、保持温度１２００℃とし、昇温開始時から保持終了まで２５０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}で加圧した。

[0038] このようにして作製した焼結体について、アルキメデス法による密度測定を行った結果、相対密度９９％であった。また、四端子法により焼結体のバルク抵抗測定を行った結果、０．００９Ω・ｃｍであった。さらに、この焼結体の端材について、ＩＣＰ質量分析計を用いてＭｇとＴｉの濃度分析を行い、ＸＲＤ分析を実施した結果、$MgTi_2O_4$を含むことを確認した。

また、ＳＥＭで組織観察した結果、他の化合物として$Mg_{0.2}Ti_{1.8}O_3$が存在することが観察された。反射電子像から画像解析ソフトウェアを使用して面積比を算出した結果、$MgTi_2O_4$は面積比にして、約９３％存在していた。

さらに、焼結体を、ターゲット形状へ旋盤で切削加工し、円盤状のターゲットを作製した。これをＤＣスパッタ装置に取り付け、実施例１と同様の条件でスパッタリングを行った結果、このときのパーティクル個数は３１個と良好な結果を示した。

[0039] （比較例１）

原料粉として、平均粒径１μｍ、純度４Ｎ（９９．９９％）のＭｇＯ粉末、平均粒径３０μｍ、純度３Ｎ（９９．９％）のＴｉＯ粉を用意した。そして、表１に記載される組成比となるようにこれらの原料粉を調合した。次に、秤量した粉末を、乳鉢にて両粉末が均一に分散するように１時間混合・粉砕した。その後、乳鉢から取り出した粉末をグラファイトダイスに充填し、加圧はせず、Ａｒ雰囲気中、２０００℃で焼成を行った。その後、焼成したものを再度乳鉢で１時間混合した。次に、乳鉢から取り出した粉末を直径１

８０ｍｍのグラファイトダイスに充填し、ホットプレス装置を用いて成形・焼結させた。ホットプレスの条件は、真空雰囲気、保持温度１４００℃とし、昇温開始時から保持終了まで３００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}で加圧した。

[0040] この焼結体の端材について、レーザー顕微鏡で組織観察した結果、$Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$からなる母材にＴｉＣが存在することが観察された。

また、反射電子像から画像解析ソフトウェアを使用して面積比を算出した結果、$Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$は面積比にして約７０％存在していた。焼成温度が高過ぎたために、ＴｉＣの生成量が増えてしまったと考えられる。

さらに、焼結体をターゲット形状へ旋盤で切削加工し、円盤状のターゲットを作製した。これをＤＣスパッタ装置に取り付け、実施例１と同様の条件でスパッタリングを行った結果、基板上へ付着したパーティクルの個数２９１８個であった。

[0041]（比較例２）

原料粉として、平均粒径１μｍ、純度４Ｎ（９９．９９％）のＭｇＯ粉末、平均粒径３０μｍ、純度３Ｎ（９９．９％）のＴｉＯ粉を用意した。そして、表１に記載される組成比となるようにこれらの原料粉を調合した。次に、秤量した粉末を、乳鉢にて両粉末が均一に分散するように１時間混合・粉砕した。その後、乳鉢から取り出した粉末をグラファイトダイスに充填し、加圧はせず、Ａｒ雰囲気中、１７００℃で焼成を行った。

その後、焼成したものを再度乳鉢で１時間混合した。次に、乳鉢から取り出した粉末を直径１８０ｍｍのグラファイトダイスに充填し、ホットプレス装置を用いて成形・焼結させた。ホットプレスの条件は、真空雰囲気、保持温度１４００℃とし、昇温開始時から保持終了まで３００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}で加圧した。

[0042] この焼結体の端材について、レーザー顕微鏡で組織観察した結果、$Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$からなる母材にＭｇＯが存在することが観察された。

また、反射電子像から画像解析ソフトウェアを使用して面積比を算出した結果、$Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$は面積比にして約７５％存在していた。焼成温度

が低すぎたために、充分に反応が進まず、未反応のＭｇＯの原料粉が残ってしまったと考えられる。またＴｉＣも含まれていた。

さらに、焼結体をターゲット形状へ旋盤で切削加工し、円盤状のターゲットを作製した。これをＤＣスパッタ装置に取り付け、実施例１と同様の条件でスパッタリングを行った結果、基板上へ付着したパーティクルの個数２４１２個であった。

[0043]（比較例３）

原料粉として、平均粒径１μｍ、純度４Ｎ（９９．９９％）のＭｇＯ粉末、平均粒径３０μｍ、純度３Ｎ（９９．９％）のTiO_2粉末、平均粒径４５μｍ、純度３Ｎ（９９．９５）のTiH_2粉末を用意した。そして、表１に記載される組成比となるようにこれらの原料粉を調合した。次に、秤量した粉末を、乳鉢にてこれらの粉末が均一に分散するように１時間混合・粉砕した。その後、乳鉢から取り出した粉末を、直径１８０ｍｍのグラファイトダイスに充填しホットプレス装置を用いて成形・焼結させた。ホットプレスの条件は、真空雰囲気、保持温度１５００℃とし、昇温開始時から保持終了まで２５０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}で加圧した。

[0044] このようにして作製した焼結体は、取り出し時に割れており、スパッタリング評価を実施することはできなかった。ＭｇＯ粉末とTiO_2粉末、TiH_2粉末を混ぜて、$Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$を合成する際の合成温度１５００℃は高温のため、焼結が進みすぎて、脆くなったと考えられる。

[0045]（比較例４）

原料粉として、平均粒径１μｍ、純度４Ｎ（９９．９９％）のＭｇＯ粉末、平均粒径３０μｍ、純度３Ｎ（９９．９％）のTiO_2粉末、平均粒径４５μｍ、純度３Ｎ（９９．９５）のTiH_2粉末を用意した。そして、表１に記載される組成比となるようにこれらの原料粉を調合した。次に、秤量した粉末を、乳鉢にてこれらの粉末が均一に分散するように１時間混合・粉砕した。その後、乳鉢から取り出した粉末を、直径１８０ｍｍのグラファイトダイスに充填しホットプレス装置を用いて成形・焼結させた。ホットプレスの条

件は、真空雰囲気、保持温度１４００℃とし、昇温開始時から保持終了まで２５０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}で加圧した。

[0046] このようにして作製した焼結体について、四端子法により焼結体のバルク抵抗測定を行った結果、５００ｋΩ・ｃｍ以上という高抵抗であった。この焼結体を、ターゲット形状へ旋盤で切削加工し、円盤状のターゲットを作製した。これをスパッタ装置に取り付け、実施例１と同様の条件でスパッタリングを試みたが、高抵抗のために放電ができなかった。

[表1]

	原料比(mol%)	主たる生成相	合成温度	焼結温度	$Mg_xTi_yO_z$(但し、$1.5 \leq \alpha \leq 2$, $\alpha+\beta=3$)相の含有量(体積%)	$Mg_xTi_yO_z$相以外の相	相対密度	バルク抵抗	ホール量	パーティクル数	備考
実施例1	MgO: TiO=50:50	$MgTiO_3$	1600℃	1600℃	97	TiC	99%	0.007Ω·cm	1500 wtppm	43	
実施例2	MgO: TiO2: TiH2=50:41.7:8.3	$MgTi_2O_5$	窒素ガス	1400℃	88	$Mg_2Ti_2O_7$	98%	0.238Ω·cm	320 wtppm	76	
実施例3	MgO: TiO=30:50	$Mg_2Ti_2O_5$	1600℃	1400℃	95	TiC	93%	0.041Ω·cm	1800 wtppm	87	
実施例4	MgO: TiO2: TiH2=50:41.7:8.3	$Mg_2Ti_2O_5$	1600℃	1300℃	91	$Mg_{0.5}Ti_{2.5}O_5$	93%	0.238Ω·cm	180 wtppm	95	
実施例5	MgO: TiO2: TiH2=50:41.7:8.3	$MgTi_2O_5$	窒素ガス	1400℃	97	MgO	98%	0.110Ω·cm	280 wtppm	78	
実施例6	MgO: TiO2: TiH2=33.3:50:16.7	$MgTi_2O_4$	窒素ガス	1200℃	83	$Mg_{0.5}Ti_{2.5}O_5$	98%	0.008Ω·cm	80 wtppm	31	
比較例1	MgO: TiO=50:50	$MgTi_2O_5$	2000℃	1400℃	70	TiC	93%	0.017Ω·cm	10000 wtppm	2810	焼成温度高すぎて多くのTiCが発生
比較例2	MgO: TiO=50:50	$MgTi_2O_5$	1400℃	1400℃	75	TiC, MgO	96%	0.035Ω·cm	1400 wtppm	2412	焼成温度低すぎて未反応のMgOが残存
比較例3	MgO:TiO2:TiH2=50:41.7:8.3	$MgTi_2O_5$	窒素ガス	1600℃	-	$Mg_{0.5}Ti_{2.5}O_5$	-	-	-	-	焼結体表面のみ反応し内部未焼結
比較例4	MgO: TiO2: TiH2=40.3:48.4:11.3	Mg_2TiO_4	窒素ガス	1400℃	96	MgO	95%	>500Ω·cm	270 wtppm	-	高抵抗のためEDX入らず

産業上の利用可能性

[0047] 本発明は、磁気ディスク装置用の磁気記録媒体やトンネル磁気抵抗効果（ＴＭＲ）素子などといったエレクトロデバイス用の薄膜を形成する際に使用されるスパッタリングターゲットとして有用である。また、従来の絶縁性ＭｇＯでは実現できなかった導電性セラミックス材料として、静電気除去や耐熱部材などの新たな分野に対しても利用可能である。

請求の範囲

[請求項1] 原子比：$Mg_{\alpha}Ti_{\beta}O_4$（但し、$1 \leqq \alpha < 2$、$1 < \beta \leqq 2$、$\alpha + \beta = 3$）で表される化合物を含むスパッタリングターゲットであって、当該化合物の面積比率が８５％以上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] 原子比：$Mg_{\alpha}Ti_{\beta}O_4$（但し、$1 \leqq \alpha < 2$、$1 < \beta \leqq 2$、$\alpha + \beta = 3$）で表される化合物の面積比率が９５％以上であることを特徴とする上記１）に記載のスパッタリングターゲット。

[請求項3] 原子比：$Mg_{\alpha}Ti_{\beta}O_4$（但し、$1 \leqq \alpha < 2$、$1 < \beta \leqq 2$、$\alpha + \beta = 3$）で表される化合物以外に、ＭｇＯ、ＴｉＣ、又は、原子比：$Mg_{\gamma}Ti_{2-\gamma}O_3$（但し、$0 \leqq \gamma \leqq 1$）で表される化合物を含有することを特徴とする請求項１又は２に記載のスパッタリングターゲット。

[請求項4] カーボン含有量が２０００ｗｔｐｐｍ以下であ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スパッタリングターゲット。

[請求項5] バルク抵抗率が１Ω・ｃｍ以下である請求項１～４のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット。

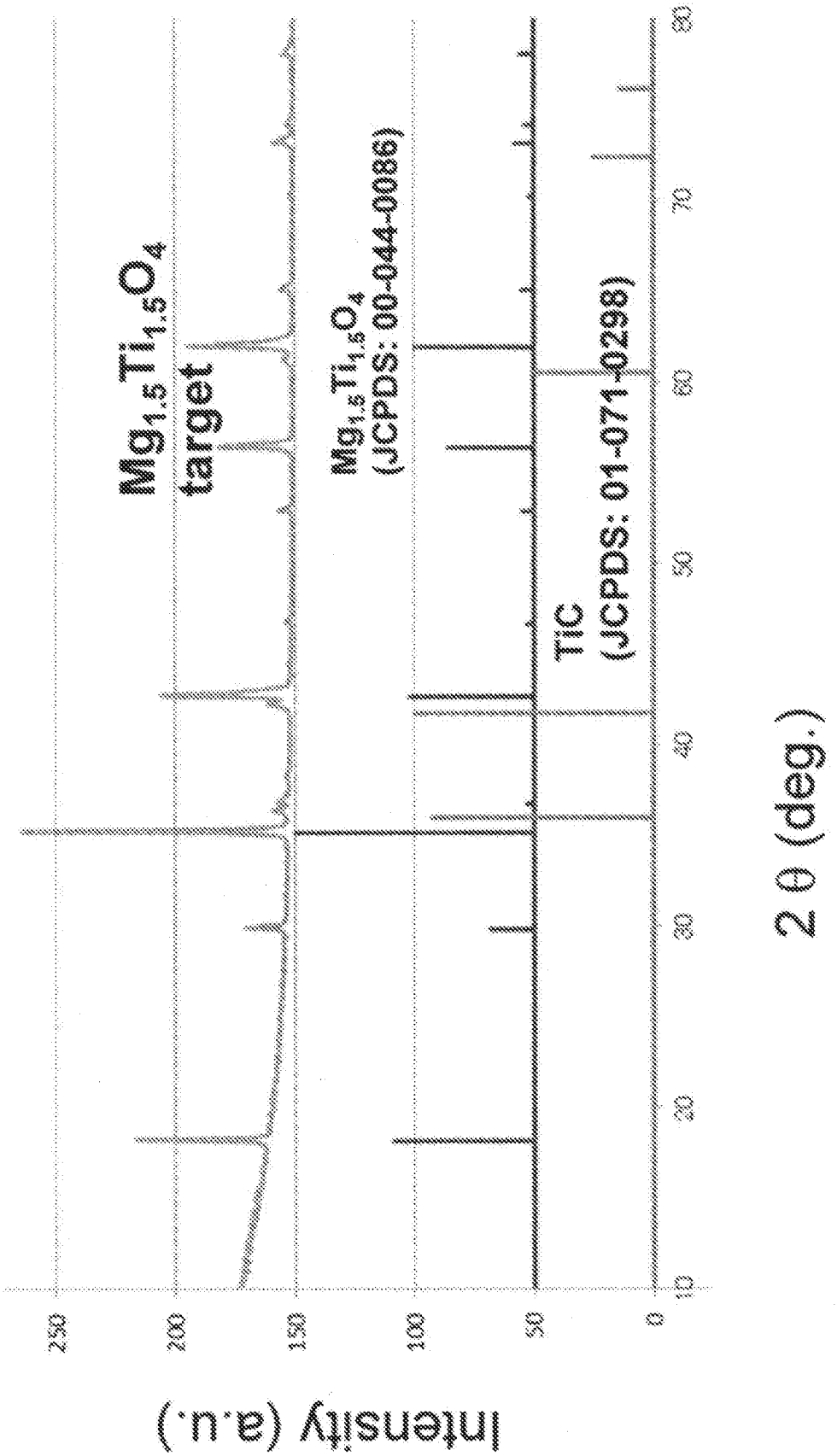
[請求項6] 相対密度が９５％以上であることを特徴とする請求項１～５のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット。

[請求項7] ＭｇＯ粉、ＴｉＯ粉を混合し、混合粉末を不活性ガス雰囲気中、１８００～１９００℃で加熱して合成し、得られた合成粉を１１００～１５００℃、プレス圧２００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上の条件で焼結す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。

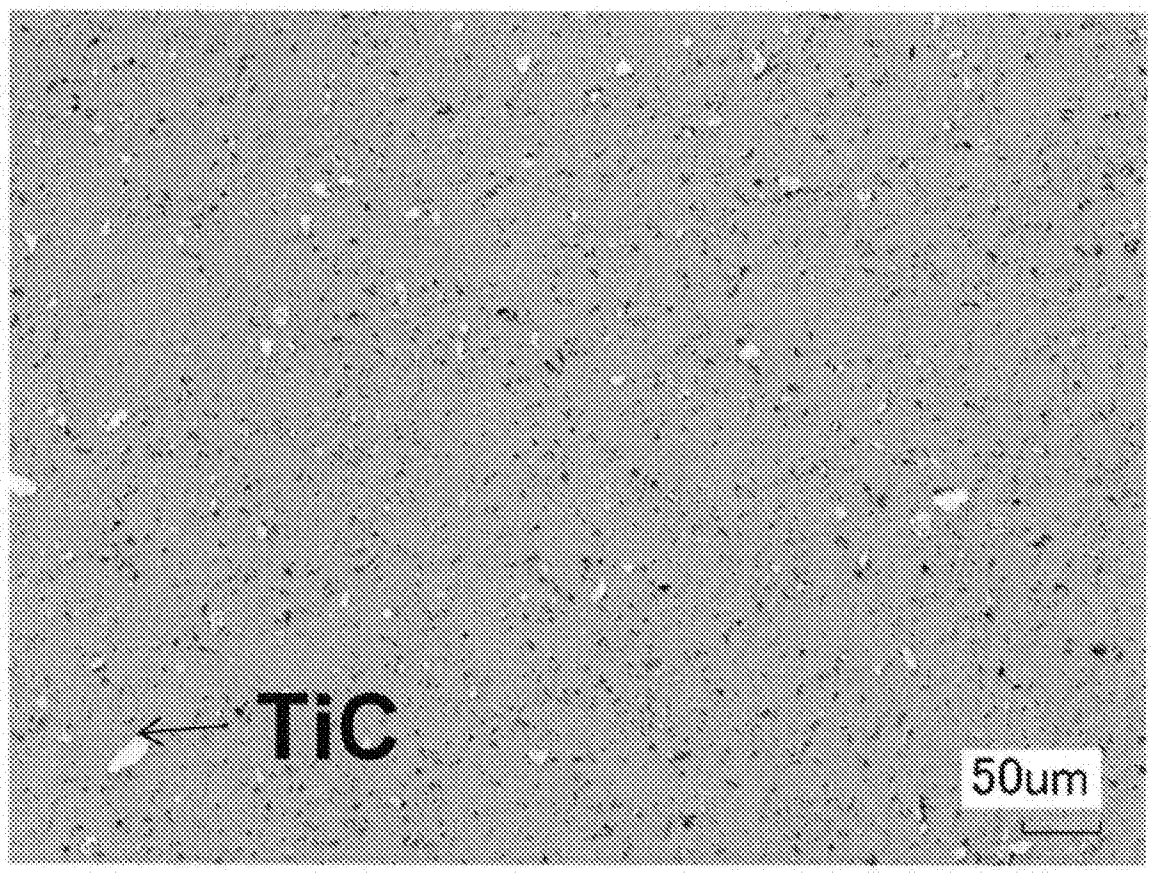
[請求項8] ＭｇＯ粉、TiO_2粉、TiH_2粉を混合し、混合粉末を１１００～１４００℃、プレス圧２００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上の条件で焼結することを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項9] 純度９９．９％以上の原料粉末を使用することを特徴とする請求項７又は８に記載のスパッタリングターゲットの製造方法。

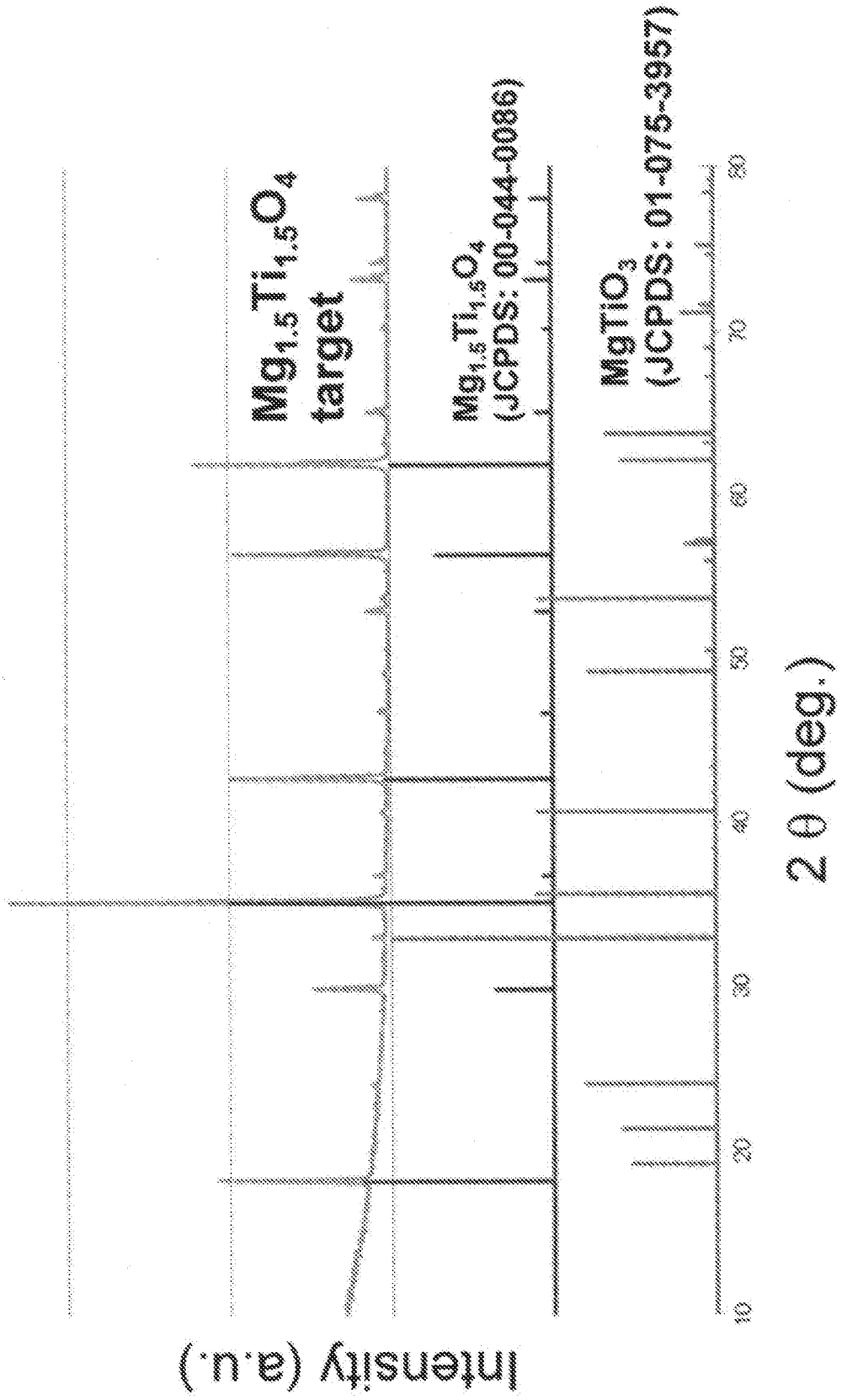
[図1]


Intensity (a.u.)
2θ (deg.)
$Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$
target
$Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$
(JCPDS: 00-044-0086)
TiC
(JCPDS: 01-071-0298)

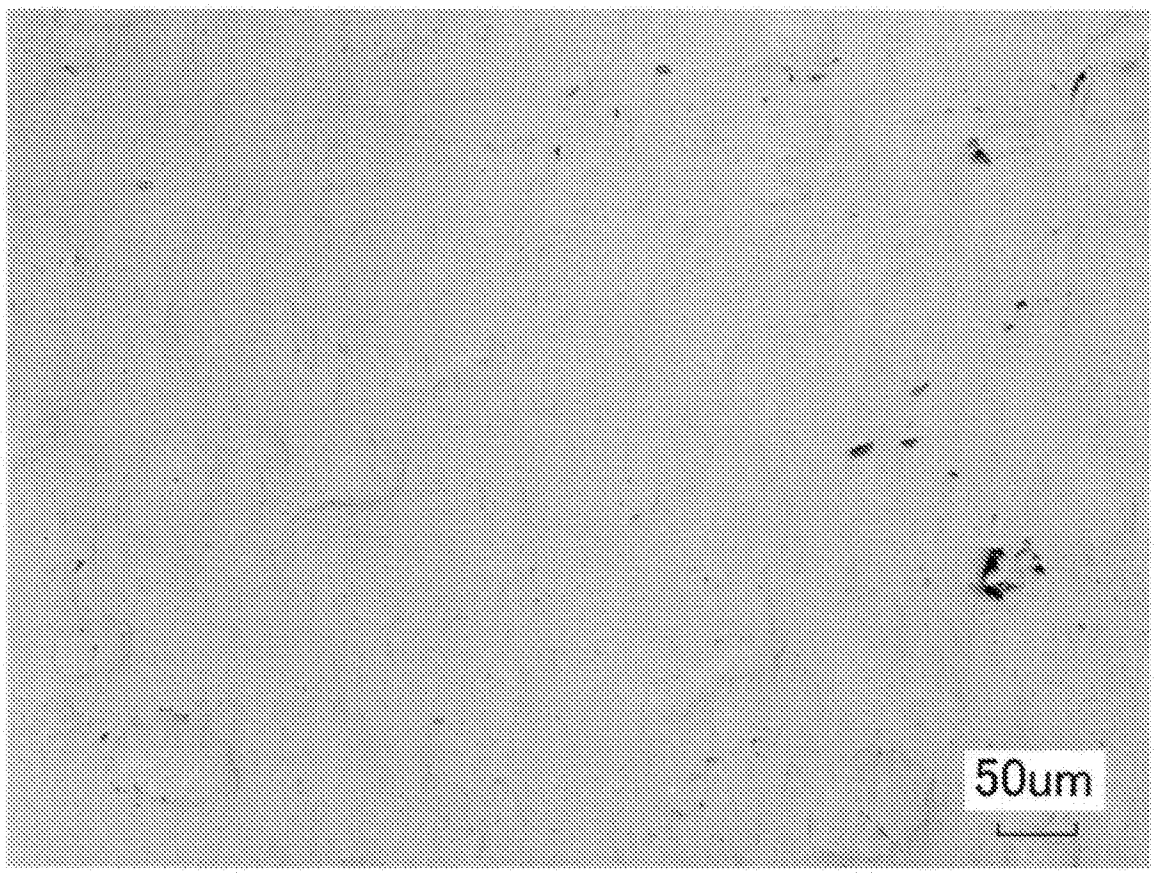
[図2]



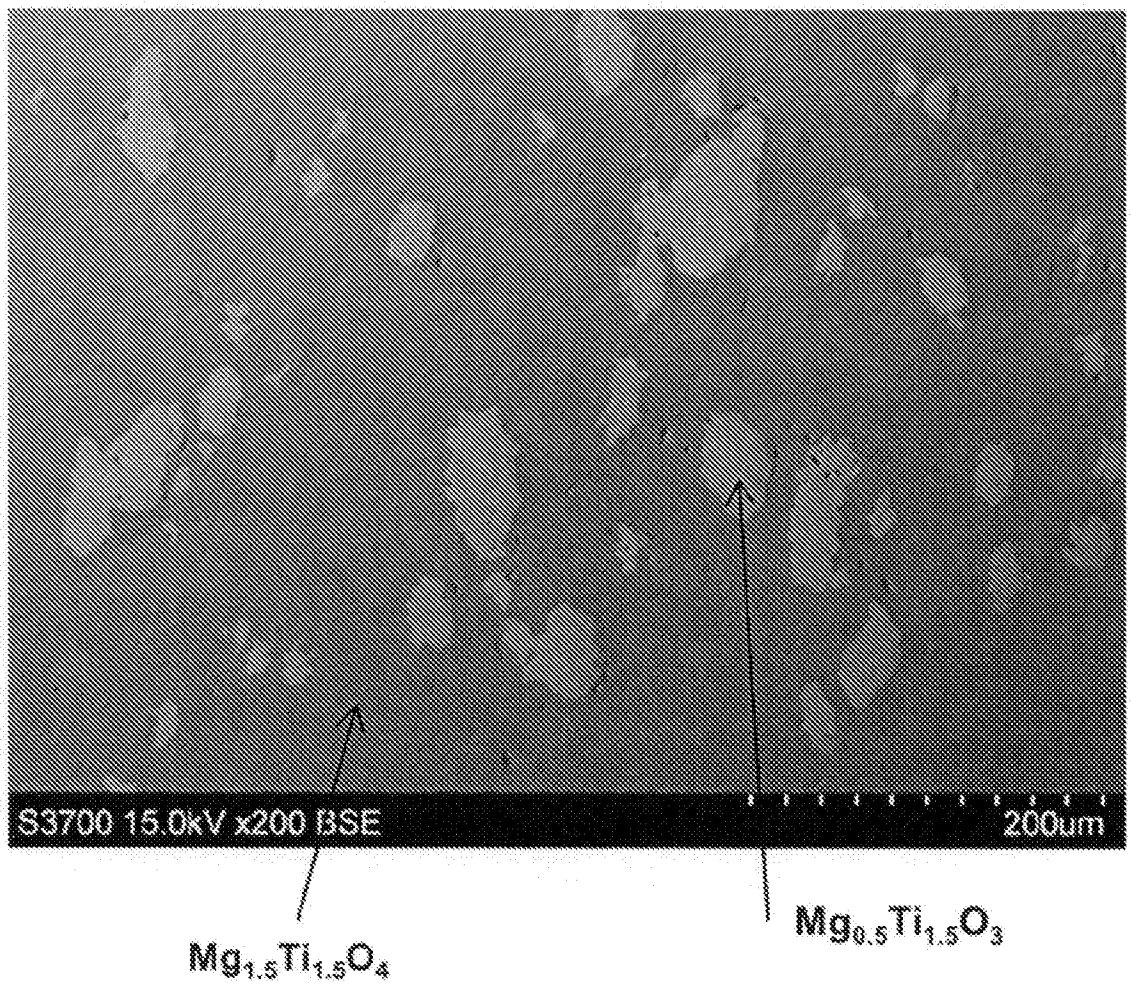
[図3]


Mg1.5Ti1.5O4 target
Mg1.5Ti1.5O4 (JCPDS: 00-044-0086)
MgTiO3 (JCPDS: 01-075-3957)
Intensity (a.u.)
2θ (deg.)
10
20
30
40
50
60
70
80

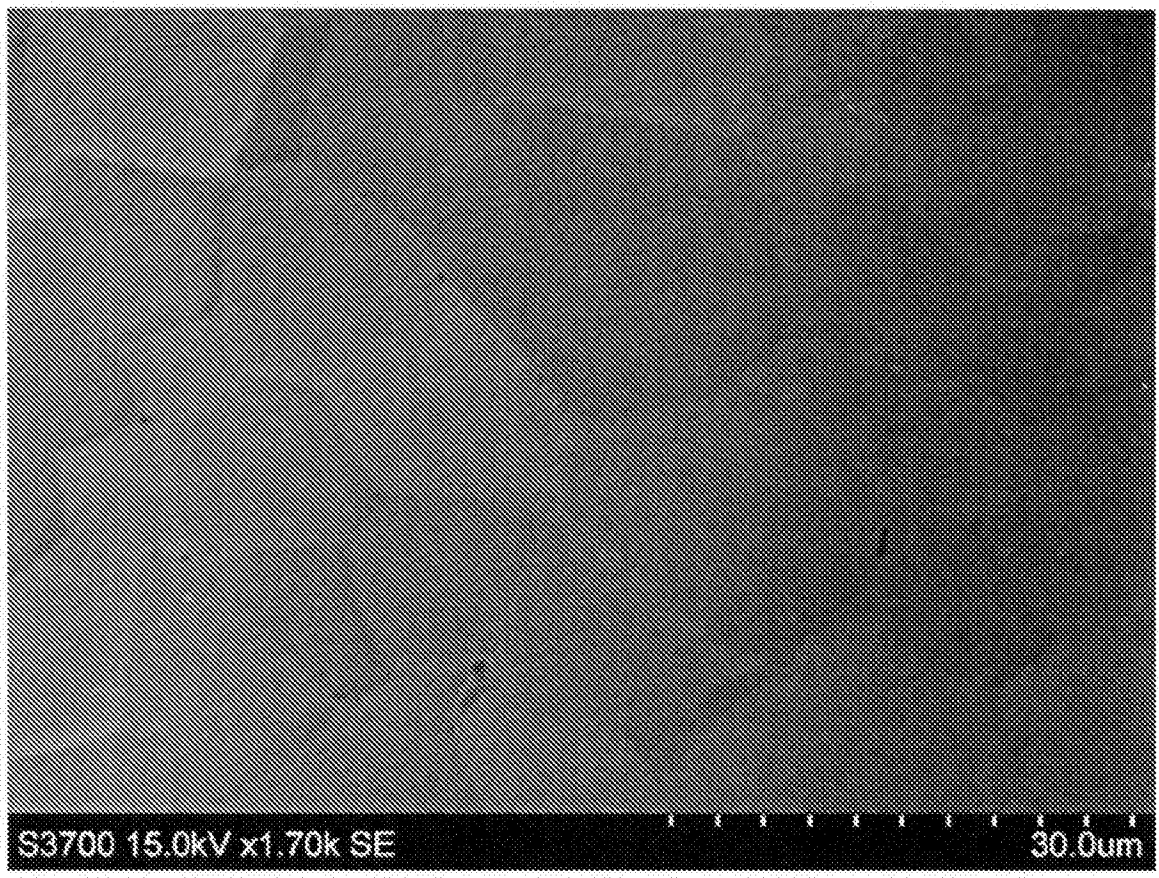
[図4]



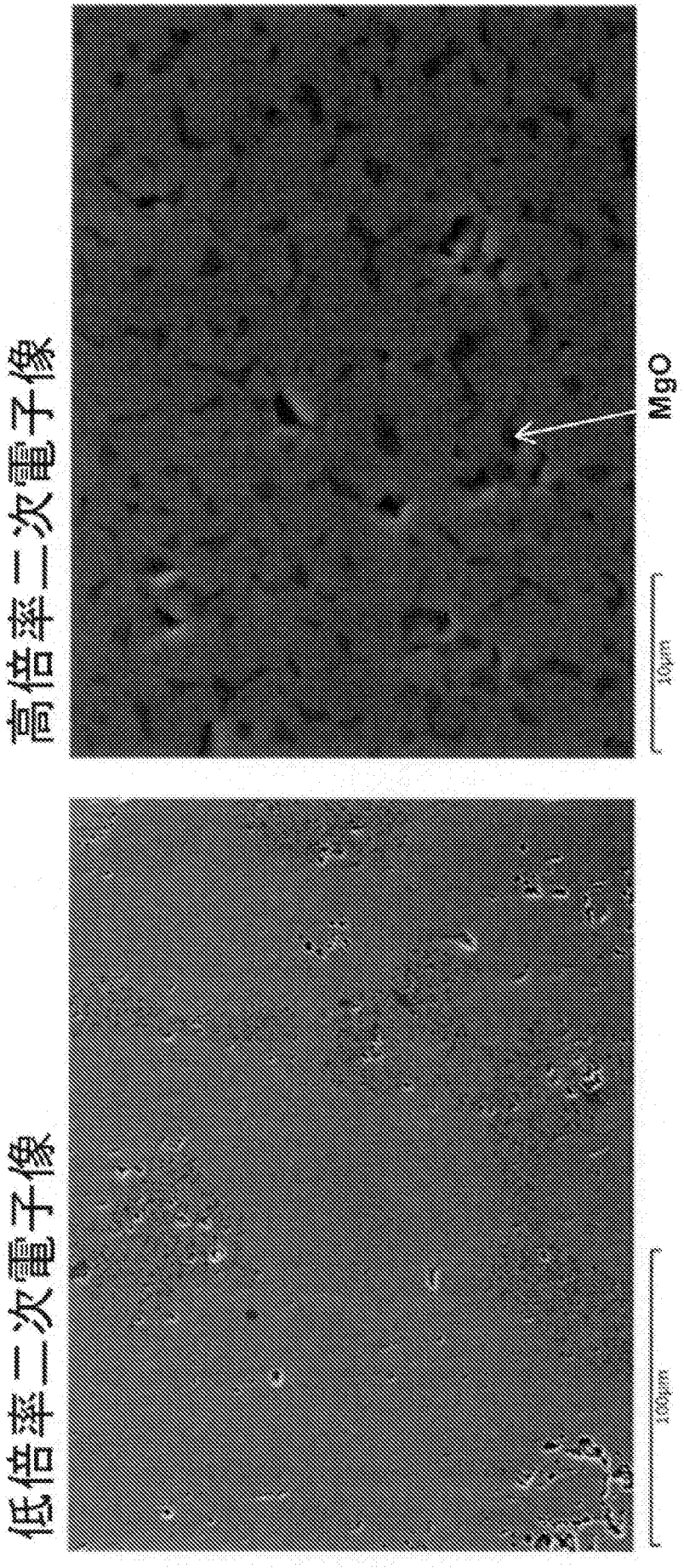
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/011800

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C14/34(2006.01)i, *C04B35/04*(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, C04B35/04

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)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), 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.
A	JP 2015-067864 A (TDK Corp.), 13 April 2015 (13.04.2015), paragraphs [0029] to [0037] (Family: none)	1-9
A	JP 2013-241684 A (Ube Material Industries, Ltd.), 05 December 2013 (05.12.2013), paragraph [0019] & US 2014/0144775 A1 paragraphs [0026], [0027] & WO 2013/005690 A1	1-9
A	JP 01-093467 A (Toshiba Tungaloy Co., Ltd.), 12 April 1989 (12.04.1989), claims 1 to 6 (Family: none)	1-9

☒ 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
20 April 2017 (20.04.17)	09 May 2017 (09.05.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/011800

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/000111 A1 (OCEAN'S KING LIGHTING SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.), 03 January 2013 (03.01.2013), paragraph [28] & JP 2014-527574 A paragraph [0020] & US 2014/0166932 A1 paragraph [0027] & EP 2725082 A1	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１１８００

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, C04B35/04(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, C04B35/04

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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), 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
A	JP 2015-067864 A（ＴＤＫ株式会社）2015.04.13, 段落[0029]-[0037]（ファミリーなし）	1-9
A	JP 2013-241684 A（宇部マテリアルズ株式会社）2013.12.05, 段落[0019] & US 2014/0144775 A1,段落[0026],[0027] & WO 2013/005690 A1	1-9
A	JP 01-093467 A（東芝タンガロイ株式会社）1989.04.12, 特許請求の範囲 1-6（ファミリーなし）	1-9

☑　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
２０．０４．２０１７	０９．０５．２０１７

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　４７６０
森坂　英昭
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 2013/000111 A1 (OCEAN'S KING LIGHTING SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) 2013.01.03, 段落[28] & JP 2014-527574 A,段落[0020] & US 2014/0166932 A1,段落[0027] & EP 2725082 A1	1-9