(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
2010 年 11 月 11 日(11.11.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/128629 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) *C04B 35/50* (2006.01)
C04B 35/111 (2006.01) *H01L 29/78* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/057231

(22) 国際出願日: 2010 年 4 月 23 日(23.04.2010)

(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 2009-112629 2009 年 5 月 7 日(07.05.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ＪＸ日鉱日石金属株式会社(JX Nippon Mining & Metals Corporation) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大手町二丁目６番３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小井土 由将(KOIDO Yoshimasa) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場１８７番地４ ＪＸ日鉱日石金属株式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP). 佐藤 和幸(SATOH Kazuyuki) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場１８７番地４ ＪＸ日鉱日石金属株式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 小越 勇(OGOSHI Isamu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門３丁目１番１０号 第２虎ノ門電気ビル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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

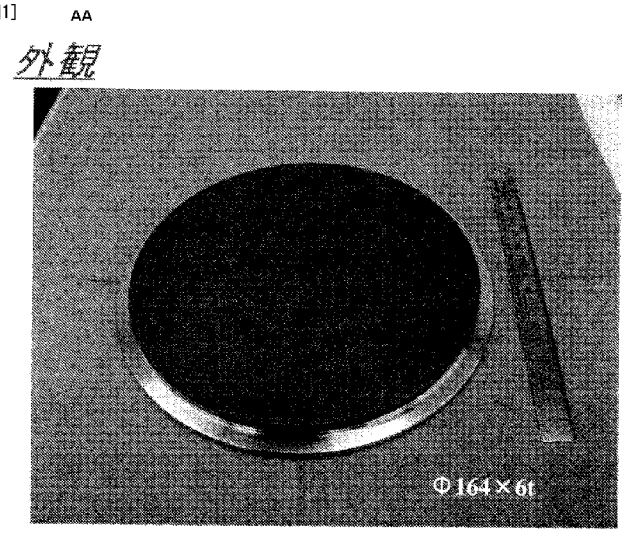
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: OXIDE SINTERED BODY SPUTTERING TARGET, METHOD FOR PRODUCING THE TARGET, GATE INSULATING FILM FORMED FROM OXIDE, AND METHOD FOR HEAT-TREATING THE GATE INSULATING FILM

(54) 発明の名称 : 酸化物焼結体スパッタリングターゲット、同ターゲットの製造方法、酸化物からなるゲート絶縁膜及び同ゲート絶縁膜の熱処理方法

[図1] AA



AA APPEARANCE

(57) **Abstract**: Disclosed is an oxide sintered body sputtering target which is formed from an oxide of lanthanum (La) and aluminum (Al), and characterized in that the oxide has an constituent composition expressed as $LaAl_{(1.01\text{-}2)}O_3$. Also disclosed is a method for producing an oxide sintered body sputtering target having a constituent composition of $LaAl_{(1.01\text{-}2)}O_3$, which is characterized in that an $La_2(CO_3)_3$ powder and an Al_2O_3 powder are used as starting material powders, the powders are blended and mixed at an Al/La molar ratio of 1.01-2, then the powder mixture is heated and synthesized in the atmosphere, then the resulting synthesized material is pulverized into a powder, and then the resulting synthesized material powder is hot-pressed, thereby obtaining a sintered body. The method provides a sintered body sputtering target which is formed from an oxide of lanthanum (La) and aluminum (Al), and is capable of efficiently and stably providing an oxide for a high-k gate insulating film.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/128629 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

ランタン(Ｌａ)とアルミニウム(ＡＩ)の酸化物からなる焼結体スパッタリングターゲットであって、当該酸化物の成分組成が$LaAI_{(1.01-2)}O_3$であることを特徴とする酸化物焼結体スパッタリングターゲット及び原料粉末として$La_2(CO_3)_3$粉末とAI_2O_3粉末を使用し、ＡＩとＬａのモル比が１.０１～２となるように配合し混合した後、この混合粉末を大気中で加熱合成し、次にこの合成材料を粉砕して粉末とした後、この合成粉末をホットプレスして焼結体とすることを特徴とする成分組成が$LaAI_{(1.01-2)}O_3$である酸化物焼結体スパッタリングターゲットの製造方法。ランタン(Ｌａ)とアルミニウム(ＡＩ)の酸化物からなる焼結体スパッタリングターゲットを提供するものであり、Ｈｉｇｈ-ｋゲート絶縁膜用酸化物を効率的かつ安定して提供できる技術を提供することを課題とする。

明　細　書

発明の名称 ：

酸化物焼結体スパッタリングターゲット、同ターゲットの製造方法、酸化物からなるゲート絶縁膜及び同ゲート絶縁膜の熱処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、ランタン（Ｌａ）とアルミニウム（ＡｌＩ）の酸化物からなる焼結体スパッタリングターゲット、同ターゲットの製造方法、ランタン（Ｌａ）とアルミニウム（ＡｌＩ）の酸化物からなるゲート絶縁膜及び同ゲート絶縁膜の熱処理方法に関する。

背景技術

[0002] ランタン（Ｌａ）は希土類元素の中に含まれるものであるが、鉱物資源として混合複合酸化物として地殻に含有されている。希土類元素は比較的希（まれ）に存在する鉱物から分離されたので、このような名称がついたが、地殻全体からみると決して希少ではない。ランタンの原子番号は５７、原子量１３８．９の白色の金属であり、常温で複六方最密構造を備えている。融点は９２１°Ｃ、沸点３５００°Ｃ、密度６．１５ｇ／ｃｍ^{3}であり、空気中では表面が酸化され、水には徐々にとける。熱水、酸に可溶である。延性はないが、展性はわずかにある。抵抗率は５．７０×１０$^{-6}$Ωｃｍである。４４５°Ｃ以上で燃焼して酸化物（Ｌａ$_2$Ｏ$_3$）となる（理化学辞典参照）。
希土類元素は、一般に酸化数３の化合物が安定であるが、ランタンも３価である。最近ではランタンをメタルゲート材料、高誘電率材料（Ｈｉｇｈ－ｋ）等の、電子材料として研究開発が進められており、注目されている金属である。

[0003] ランタン金属は、精製時に酸化し易いという問題があるため、高純度化が難しい材料であり、高純度製品は存在していなかった。また、ランタン金属を空気中に放置した場合には短時間で酸化し黒色に変色するので、取り扱いが容易でないという問題がある。

最近、次世代のＭＯＳＦＥＴにおけるゲート絶縁膜として薄膜化が要求されているが、これまでゲート絶縁膜として使用されてきたSiO_2では、トンネル効果によるリーク電流が増加し、正常動作が難しくなってきた。

このため、それに変わるものとして、高い誘電率、高い熱的安定性、シリコン中の正孔と電子に対して高いエネルギー障壁を有するHfO_2、ZrO_2、Al_2O_3、La_2O_3が提案されている。特に、これらの材料の中でも、La_2O_3の評価が高く、電気的特性を調査し、次世代のＭＯＳＦＥＴにおけるゲート絶縁膜としての研究報告がなされている（非特許文献１参照）。しかし、この特許文献の場合に、研究の対象となっているのは、La_2O_3膜であり、Ｌａ元素の特性と挙動については、特に触れてはいない。

[0004] このようにランタン（酸化ランタン）については、まだ研究の段階にあると言えるが、このようなランタン（酸化ランタン）の特性を調べる場合において、ランタン金属自体がスパッタリングターゲット材として存在すれば、基板上にランタンの薄膜を形成することが可能であり、またシリコン基板との界面の挙動、さらにはランタン化合物を形成して、高誘電率ゲート絶縁膜等の特性を調べることが容易であり、また製品としての自由度が増すという大きな利点を持つものである。

[0005] しかしながら、ランタンスパッタリングターゲットを作製しても、上記の通り、空気中で短時間に（１０分程度で）酸化してしまう。ターゲットに酸化膜が形成されると、電気伝導度の低下がおき、スパッタリングの不良を招く。また、空気中に長時間放置しておくと、空気中の水分と反応して水酸化物の白い粉で覆われるという状態に至り、正常なスパッタリングができないという問題すら起こる。このために、ターゲット作製後、すぐ真空パックするか又は油脂で覆い酸化防止策を講ずる必要があるが、これは著しく煩雑な作業である。このような問題から、ランタン元素のターゲット材は、実用化に至っていないのが現状である。

[0006] 一方、ランタン（酸化ランタン）を出発材料とするのではなく、ランタンアルミネート（$LaAlO_3$）として利用することが提案された（非特許文献２

参照）。この文献では、次世代として提案されているＨｉｇｈ－ｋ絶縁膜であるＨｆＯ$_2$、ＨｆＳｉＯよりも、さらに優れた材料であることが示唆されている。

この場合、成膜のプロセスが問題となっている。この文献によれば、室温成膜よりも高温成膜（７００°Ｃでの成膜）の方が漏れ電流が少ないとされ、これは高温成膜の方が膜中の欠陥が消失すること及びＬａＡｌＯ$_3$に存在する余剰酸素が取り除かれることが原因という説明されている。この文献では、成膜プロセスが明示されていないが、高温（７００°Ｃ）成膜の説明があるので、反応性ガスを使用したプロセスであることが予想される。

この文献は、良好なＨｉｇｈ－ｋ絶縁膜を形成するためには、成膜プロセスが高温であることが前提となるため、問題は解決していないと考えられる。

先行技術文献

非特許文献

[0007] 非特許文献1：徳光永輔、外２名著、「Ｈｉｇｈ－ｋ ゲート絶縁膜用酸化物材料の研究」電気学会電子材料研究会資料、Ｖｏｌ．６－１３、Ｐａｇｅ．３７－４１、２００１年９月２１日発行

非特許文献2：鈴木正道外２名著「ランタンアルミネート直接接合ゲート絶縁膜」、東芝レビュー、Ｖｏｌ．６２、Ｎｏ．２（２００７年）３７～４１頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、ランタン（Ｌａ）とアルミニウム（Ａｌ）の酸化物からなる焼結体スパッタリングターゲットを提供するものであり、Ｈｉｇｈ－ｋゲート絶縁膜用酸化物を効率的かつ安定して提供できる技術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

[0009] 上記従来技術に記載するように、ランタンは酸素と結合し易く、酸素の除去が難しい材料であるが、本願発明は、ランタン（酸化ランタン）を出発材料

とするのではなく、中心成分として、ランタンアルミネートの焼結体として利用するものである。この意味では、上記文献２に似ているが、当該文献に示すような問題点は存在しない。そして、スパッタリングターゲットとして利用するものであり、さらに成分組成は、新規物質に相当する。

[0010] 本発明は、

１）ランタン（Ｌａ）とアルミニウム（ＡｌＩ）の酸化物からなる焼結体スパッタリングターゲットであって、当該酸化物の成分組成が$LaAl_{(1.01-2)}O_3$であることを特徴とする酸化物焼結体スパッタリングターゲット

２）酸化物の成分組成が$LaAl_{(1.05-1.2)}O_3$であることを特徴とする上記１）記載の酸化物焼結体スパッタリングターゲット

３）相対密度９８％以上、最大粒径が１０μｍ以下であることを特徴とする上記１）又は２）記載の酸化物焼結体スパッタリングターゲット、を提供する。

[0011] 本発明は、さらに

４）原料粉末として$La_2(CO_3)_3$粉末とAl_2O_3粉末を使用し、ＡｌとＬａのモル比が１．０１～２となるように配合し混合した後、この混合粉末を大気中で加熱合成し、次にこの合成材料を粉砕して粉末とした後、この合成粉末をホットプレスして焼結体とすることを特徴とする成分組成が$LaAl_{(1.01-2)}O_3$である酸化物焼結体スパッタリングターゲットの製造方法

５）$La_2(CO_3)_3$粉末とAl_2O_3粉末を使用し、ＡｌとＬａのモル比が１．０５～１．２となるように配合し、焼結することを特徴とする成分組成が$LaAl_{(1.05-1.2)}O_3$である上記４）記載の酸化物焼結体スパッタリングターゲットの製造方法

６）混合を湿式ボールミルにより行い、合成を大気中１３５０～１５５０°Ｃ、５～２５時間加熱して行うことを特徴とする上記４）又は５）記載の酸化物焼結体スパッタリングターゲットの製造方法

７）ホットプレスを１３００～１５００°Ｃ、真空中、１～５時間で行うことを特徴とする上記４）～６）のいずれか一項に記載の酸化物焼結体スパッ

タリングターゲットの製造方法、を提供する。

[0012] ８）成分組成が$LaAl_{(1.01-2)}O_3$であるランタンとアルミニウムの酸化物からなるゲート絶縁膜

９）成分組成が$LaAl_{(1.05-1.2)}O_3$であることを特徴とする上記８）記載のゲート絶縁膜

１０）成分組成が$LaAl_{(1.01-2)}O_3$であるランタンとアルミニウムの酸化物からなるゲート絶縁膜を形成した後、５０～３００°Ｃで加熱処理することを特徴とするゲート絶縁膜の熱処理方法

１１）成分組成が$LaAl_{(1.05-1.2)}O_3$のランタンとアルミニウムの酸化物からなる絶縁膜であることを特徴とする上記１０）記載のゲート絶縁膜の熱処理方法、を提供する。

発明の効果

[0013] 従来のランタン（酸化ランタン）スパッタリングターゲットを、空気中に長時間放置しておくと、空気中の水分と反応して水酸化物の白い粉で覆われるという状態になり、正常なスパッタリングができないという問題が起きるが、本発明のランタンとアルミニウムの酸化物からなるターゲットは、このような問題を発生しない。

また、化学量論的成分組成である$LaAlO_3$よりもＡｌの量が過剰になっているので、これによって、ランタンとアルミニウムの酸化物に含有する遊離酸素又は余剰酸素を、酸化力が強いＡｌにより固定し、フリーの酸素がスパッタリング成膜した$LaAlO_3$の膜中を移動し、Ｓｉとの界面で反応して有害なSiO_2を形成することを防止できる、という大きな効果を有する。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]$LaAl_{(1.07)}O_3$である酸化物焼結体をＣｕ製のバッキングプレートに接合したターゲットを示す外観図（写真）である。

[図2]$LaAl_{(1.07)}O_3$である酸化物焼結体ターゲットの組織観察した結果を示す顕微鏡写真である。

[図3]$LaAl_{(1.07)}O_3$である酸化物焼結体の端材の浸水テストした結果を

示す外観図（写真）である。

[図4]ＬａＡｌ$_{(1.07)}$Ｏ$_3$である酸化物焼結体の浸水テスト前と浸水テスト２４時間後の端材のＸ線回折（ＸＲＤ）による２θの強度（ＣＰＳ）を測定した結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の酸化物焼結体スパッタリングターゲットは、ランタン（Ｌａ）とアルミニウム（Ａｌ）の酸化物からなる焼結体スパッタリングターゲットであり、当該酸化物の成分組成がＬａＡｌ$_{(1.01-2)}$Ｏ$_3$、より好ましくはＬａＡｌ$_{(1.05-1.2)}$Ｏ$_3$とするものである。

この組成比から明らかなように、化学量論的組成比よりもＡｌが過剰となっている。すなわち、ＡｌとＬａのモル比が１．０１～２となっている。ＡｌとＬａのモル比が１．０１よりも少ないと、酸素をＡｌによって捕捉することができず、効果を達成できない。また、ＡｌとＬａのモル比が２を超えると、ＬａＡｌＯ$_3$としての特性、特にＨｉｇｈ－ｋ ゲート絶縁膜用酸化物材料としての、優れた特性を維持できなくなるので、上限値を上記のＡｌとＬａのモル比を２とした。さらに推奨される条件は、ＡｌとＬａのモル比が１．０５～１．２である。

[0016] この酸化物焼結体ターゲットの製造に際しては、原料粉末としてＬａ$_2$（ＣＯ$_3$）$_3$粉末とＡｌ$_2$Ｏ$_3$粉末を使用し、ＡｌとＬａのモル比が１．０１～２又はＡｌとＬａのモル比が１．０５～１．２となるように配合し、これを混合した後、大気中で加熱合成し、次にこの合成材料を粉砕して粉末とし、さらにこの合成粉末をホットプレスして焼結体とすることにより製造することができる。

混合は湿式ボールミルにより行い、合成を大気中１３５０～１５５０°Ｃ、５～２５時間程度、加熱して行うことが推奨される製造条件である。また、ホットプレスを１３００～１５００°Ｃ、真空中、１～５時間で行うことも焼結条件として推奨される製造条件である。以上は、合成及び焼結を能率的に行う条件である。したがって、これ以外の条件とすること及び他の条件を

付加することは、当然なし得ることは理解されるべきことである。

[0017] これによって、相対密度９８％以上、最大粒径が１０μｍ以下である酸化物焼結体スパッタリングターゲットを得ることができる。密度の向上と結晶粒径を微細化することは、ノジュールやパーティクルの発生を抑制でき、均一な成膜を行うことができる好ましい条件である。

また、一般にランタンに含有される希土類元素には、ランタン（Ｌａ）以外に、Ｓｃ，Ｙ，Ｃｅ，Ｐｒ，Ｎｄ，Ｐｍ，Ｓｍ，Ｅｕ，Ｇｄ，Ｔｂ，Ｄｙ，Ｈｏ，Ｅｒ，Ｔｍ，Ｙｂ，Ｌｕがあるが、特性が似ているために、Ｌａから分離精製することが難しい。特に、ＣｅはＬａと近似しているので、Ｃｅの低減化は容易ではない。

[0018] しかしながら、これらの希土類元素は、性質が近似しているが故に、希土類元素合計で１０００ｗｔｐｐｍ未満であれば、電子部品材料としての使用に際し、特に問題となるものでないことは理解されるであろう。したがって、本願発明におけるランタンの使用は、このレベルの希土類元素の含有は許容される。

これ以外にも、不可避的に混入する不純物が存在する。分析値を表１に示す。特に、Ｚｒが多量（４２００ｗｔｐｐｍ）に含有されるが、このような不純物が存在しても、なおかつ$LaAl_{(1.05-1.2)}O_3$であるランタンとアルミニウムの酸化物からなるゲート絶縁膜として有効である。しかし、ランタン元素の特性を活かすためには、より低減させることは、好ましい条件である。本願発明は、これらを包含するものである。

[0019]

[表1]

不純物分析結果 (unit: wt ppm)

Li	0.78
Be	<0.01
B	0.55
O	Matrix
F	<1
Na	9.7
Mg	2.5
Al	Matrix
Si	17
P	1.9
S	2.1
Cl	2.5
K	<0.5
Ca	5.3
Sc	3.1
Ti	1
V	<0.01
Cr	7.8
Mn	4.6

Fe	5.3
Co	0.39
Ni	<0.01
Cu	17
Zn	24
Ga	<0.1
Ge	<0.5
As	<0.5
Se	<5
Br	<5
Rb	<5
Sr	<0.05
Y	290
Zr	4200
Nb	<0.05
Mo	8.4
Ru	<0.1
Rh	<0.1
Pd	<1

Ag	1.9
Cd	<1
In	Binder
Sn	<0.5
Sb	<0.5
Te	<5
I	<1
Cs	<5
Ba	<1
La	Matrix
Ce	<0.1
Pr	<0.1
Nd	<0.1
Sm	<0.1
Eu	<0.5
Gd	<0.5
Tb	<0.5
Dy	<0.05
Ho	<0.05

Er	<0.05
Tm	<0.05
Yb	<0.05
Lu	<0.05
Hf	57
Ta	Source
W	<0.05
Re	<0.1
Os	<0.05
Ir	<0.1
Pt	<1
Au	<1
Hg	<0.5
Tl	<0.1
Pb	<1
Bi	<0.1
Th	<0.005
U	<0.005

	粉末	焼結体
C	1000	18
H	660	5.8

[0020] 一般に、ガス成分として、Ｃ、Ｎ、Ｏ、Ｓ、Ｈが存在する。酸素は上記に示すように有害成分として、固定できるが、それ以外のガス成分は、特に問題とならない。これらは単独の元素として存在する場合もあるが、多くは化合物（ＣＯ、$ＣＯ_2$、$ＳＯ_2$等）又は構成元素との化合物の形態で存在することもある。これらのガス成分元素は原子量及び原子半径が小さいので、多量に含有されない限り、不純物として存在しても、材料の特性に大きく影響を与えることは少ない。したがって、本願発明のランタンの純度は、希土類、Ｚｒ、ガス成分を除く純度が３Ｎ以上とすることが望ましい。

[0021] 上記ターゲットを用いてスパッタリングすることにより、成分組成が$ＬａＡｌ_{(1.01-2)}Ｏ_3$、さらには成分組成が$ＬａＡｌ_{(1.05-1.2)}Ｏ_3$であるランタンとアルミニウムの酸化物からなるゲート絶縁膜が形成できる。ターゲットの成分組成は、成膜に直接反映される。さらにこのように、形成した成分組成が$ＬａＡｌ_{(1.01-2)}Ｏ_3$である又は成分組成が$ＬａＡｌ_{(1.05-1.2)}Ｏ_3$であるランタンとアルミニウムの酸化物からなるゲート絶縁膜を形成した後、５０～３００°Ｃで加熱処理することができる。

これは膜中に存在するフリーの酸素を、さらに固定しようとするもので、付加的に実施できる条件である。必須のものではないことを理解されるべきことである。特に、次世代のＭＯＳＦＥＴ等の製造条件において、このような加熱を嫌う製造条件においては、不要な条件である。

実施例

[0022] 次に、実施例について説明する。なお、この実施例は理解を容易にするためのものであり、本発明を制限するものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲内における、他の実施例及び変形は、本発明に含まれるものである。

[0023] （実施例１）

原料粉末として$Ｌａ_2(ＣＯ_3)_3$粉末と$Ａｌ_2Ｏ_3$粉末を使用し、ＡｌとＬａのモル比が１．０７となるように配合し、混合を湿式ボールミルにより混合した。この混合粉末を大気中で１４５０°Ｃ、２０時間加熱して合成した。こ

の合成材料を、ボールミルにより１６時間湿式粉砕して粉末とした。この合成粉末を真空中で、１４００°Ｃで２時間ホットプレスして焼結体とした。焼結体のサイズはφ１９０ｍｍであり、プレス圧は３００ｋｇ／ｃｍ^{2}で実施した。

これによって、成分組成が$LaAl_{(1.07)}O_3$である酸化物焼結体を得た。これを機械加工してスパッタリングターゲットとした。機械加工後のターゲットサイズはφ１６４ｍｍ×６ｍｍｔであった。また、ターゲットの相対密度は９８．９%であった（６．４３６ｇ／ｃｍ^3：理論密度は６．５１ｇ／ｃｍ^3）。

[0024] さらにこれを大気中でＣｕ製のバッキングプレートに接合した。Ｃｕ製のバッキングプレートに接合したターゲットを図１に示す。また、ターゲットの組織観察した結果を図２に示す。この図２は、ターゲットの表面をランダムに５箇所を抽出し、その結果を示したものである。この図２に示すように、平均粒径は０．８８５～１．６４μｍ、最大粒径は２．３３～４．４μｍ、最小粒径０．２μｍ、ポアの面積率は０．０５３～０．６６%の範囲にあり、高密度で微細な組織が確認できた。

[0025] このようにして作製した成分組成が$LaAl_{(1.07)}O_3$である酸化物焼結体の端材の浸水テストした結果を、図３に示す。図３は、左が浸水テスト前であり、右が浸水テスト２４時間後の結果である。この図３に示すように、２４時間の浸水テスト後でも、酸化又は水酸化による腐食の痕跡は全くなかった。

通常、ランタン（酸化ランタン）は、大気中に１時間放置するだけでも、酸化又は水酸化による腐食が急速に進み、最初は白色にさらに黒色に変色が見られるが、この$LaAl_{(1.07)}O_3$である酸化物焼結体に腐食は観察されなかった。

[0026] さらに、これを評価するために、前記浸水テスト前と浸水テスト２４時間後の端材のＸ線回折（ＸＲＤ）による２θの強度（ＣＰＳ）を測定した。この結果を、図４に示す。図４に示すように、浸水テスト前と浸水テスト２４時

間後の端材、それが変わることがなかった。これによっても、酸化又は水酸化による腐食が進まないことが確認できた。

さらに、このターゲットを用い高周波スパッタリングを行い、Ｓｉ基板上にＬａＡｌ$_{(1.07)}$Ｏ$_3$酸化物の薄膜を形成した。この結果、ＳｉとＬａＡｌ$_{(1.07)}$Ｏ$_3$酸化物の薄膜との界面には、Ｓｉ酸化膜層は全く観察されなかった。これは、ゲート絶縁膜の材料として有用であることを示すものである。

[0027] （実施例２～実施例８）

原料粉末としてＬａ$_2$（ＣＯ$_3$）$_3$粉末とＡｌ$_2$Ｏ$_3$粉末を使用し、ＡｌとＬａのモル比が１．０１、１．０２、１．０５、１．１、１．２、１．２５、２．０となるように配合し、混合を湿式ボールミルにより混合した。製造条件は、実施例１と同一とした。この結果、実施例１と同様の組織及び浸水テスト結果が得られた。

ＡｌとＬａのモル比は、最小限のＡｌとＬａのモル比が１．０１を維持していれば、腐食の特に影響するものではないが、Ａｌの多量の含有は、Ｌａのもつ特性を低下させる傾向があるので、ＡｌとＬａのモル比の上限値は、２．０とする必要がある。

[0028] （比較例１）

原料粉末としてＬａ$_2$（ＣＯ$_3$）$_3$粉末とＡｌ$_2$Ｏ$_3$粉末を使用し、ＡｌとＬａのモル比が１．００となるように配合し、混合を湿式ボールミルにより混合した。以下の工程は、実施例１と同様である。すなわち、この混合粉末を大気中で１４５０°Ｃ、２０時間加熱して合成した。この合成材料を、ボールミルにより１６時間湿式粉砕して粉末とした。

この合成粉末を真空中で、１４００°Ｃで２時間ホットプレスして焼結体とした。焼結体のサイズはφ１９０ｍｍであり、プレス圧は３００ｋｇ／ｃｍ^{2}で実施した。これによって酸化物焼結体を得た。この後も、この酸化物焼結体を用いて、実施例１と同様の工程によりターゲットを作製すると共に、酸化物焼結体ターゲットの端材を用いて浸水テストを行った。

[0029] この比較例１では、一部にＬａリッチの化合物を生じた。この結果、若干で

はあるが、作製したターゲットを空気中に放置すると粉化を生じ、また浸水試験でも、同様に粉化が発生した。

このことから、化学量論的成分組成である$LaAlO_3$よりも、Ａｌの量を過剰にすることが、遊離酸素や余剰酸素を捕捉する効果とともに、粉化現象を抑制する上でも、有効であることが確認できた。

産業上の利用可能性

[0030] 従来のランタン（酸化ランタン）スパッタリングターゲットを、空気中に長時間放置しておくと、空気中の水分と反応して水酸化物の白い粉で覆われるという状態になり、正常なスパッタリングができないという問題が起きるが、本発明のランタンとアルミニウムの酸化物からなるターゲットは、このような問題を発生しない。

また、化学量論的成分組成である$LaAlO_3$よりもＡｌの量が過剰になっているので、これによって、ランタンとアルミニウムの酸化物に含有する遊離酸素又は余剰酸素を、酸化力が強いＡｌにより固定し、フリーの酸素がスパッタリング成膜した$LaAlO_3$の膜中を移動し、Ｓｉとの界面で反応して有害なSiO_2の形成を防止できる、という大きな効果を有する。したがって、このターゲットを用いて成膜することは、均一な膜を形成する上で、大きな効果を有すると共に、形成された薄膜は、特にシリコン基板に近接して配置される電子材料として、電子機器の機能を低下又は乱すことがなく、ゲート絶縁膜の材料として有用である。

請求の範囲

[請求項1] ランタン（Ｌａ）とアルミニウム（ＡＩ）の酸化物からなる焼結体スパッタリングターゲットであって、当該酸化物の成分組成が$LaAl_{(1.01-2)}O_3$であることを特徴とする酸化物焼結体スパッタリングターゲット。

[請求項2] 酸化物の成分組成が$LaAl_{(1.05-1.2)}O_3$であることを特徴とする請求項１記載の酸化物焼結体スパッタリングターゲット。

[請求項3] 相対密度９８％以上、最大粒径が１０μｍ以下であることを特徴とする請求項１又は２記載の酸化物焼結体スパッタリングターゲット。

[請求項4] 原料粉末として$La_2(CO_3)_3$粉末とAl_2O_3粉末を使用し、ＡＩとＬａのモル比が１．０１～２となるように配合し混合した後、この混合粉末を大気中で加熱合成し、次にこの合成材料を粉砕して粉末とした後、この合成粉末をホットプレスして焼結体とすることを特徴とする成分組成が$LaAl_{(1.01-2)}O_3$である酸化物焼結体スパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項5] $La_2(CO_3)_3$粉末とAl_2O_3粉末を使用し、ＡＩとＬａのモル比が１．０５～１．２となるように配合し、焼結することを特徴とする成分組成が$LaAl_{(1.05-1.2)}O_3$である請求項４記載の酸化物焼結体スパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項6] 混合を湿式ボールミルにより行い、合成を大気中１３５０～１５５０°Ｃ、５～２５時間加熱して行うことを特徴とする請求項４又は５記載の酸化物焼結体スパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項7] ホットプレスを１３００～１５００°Ｃ、真空中、１～５時間で行うことを特徴とする請求項４～６のいずれか一項に記載の酸化物焼結体スパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項8] 成分組成比が$LaAl_{(1.01-2)}O_3$であるランタンとアルミニウムの酸化物からなるゲート絶縁膜。

[請求項9] 成分組成比が$LaAl_{(1.05-1.2)}O_3$であることを特徴とする請

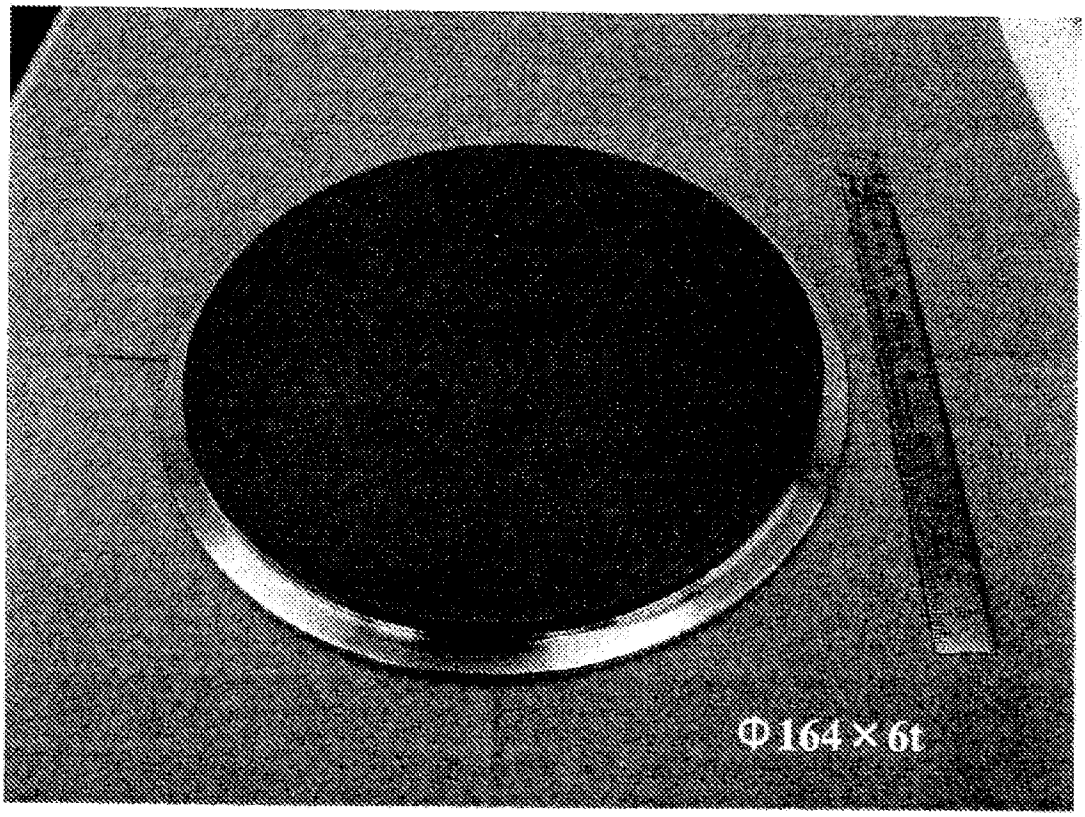
求項８記載のゲート絶縁膜。

[請求項10] 成分組成が$LaAl_{(1.01-2)}O_3$であるランタンとアルミニウムの酸化物からなるゲート絶縁膜を形成した後、５０～３００°Ｃで加熱処理することを特徴とするゲート絶縁膜の熱処理方法。

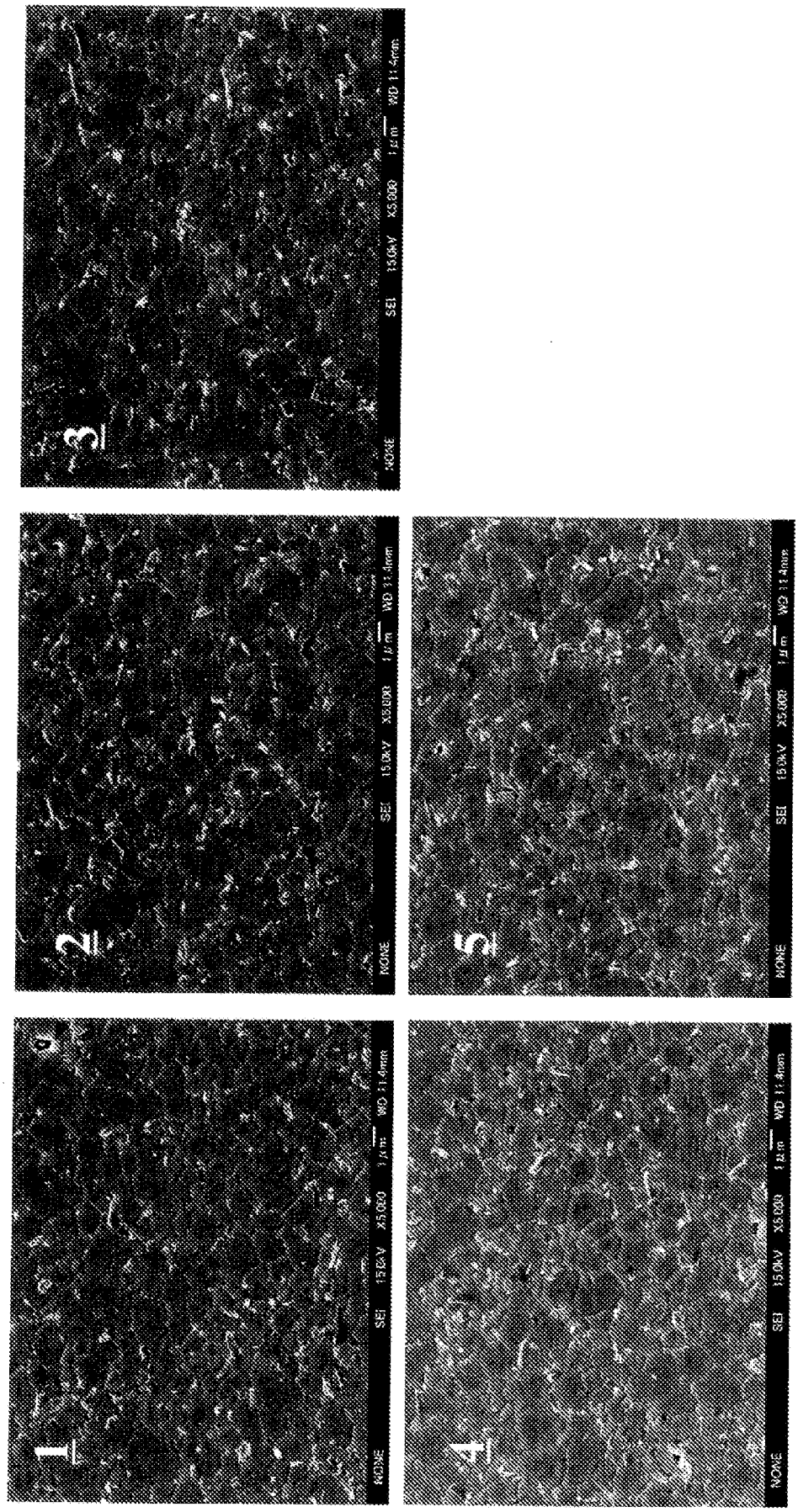
[請求項11] 成分組成が$LaAl_{(1.05-1.2)}O_3$のランタンとアルミニウムの酸化物からなる絶縁膜であることを特徴とする請求項１０記載のゲート絶縁膜の熱処理方法。

[図1]

外観

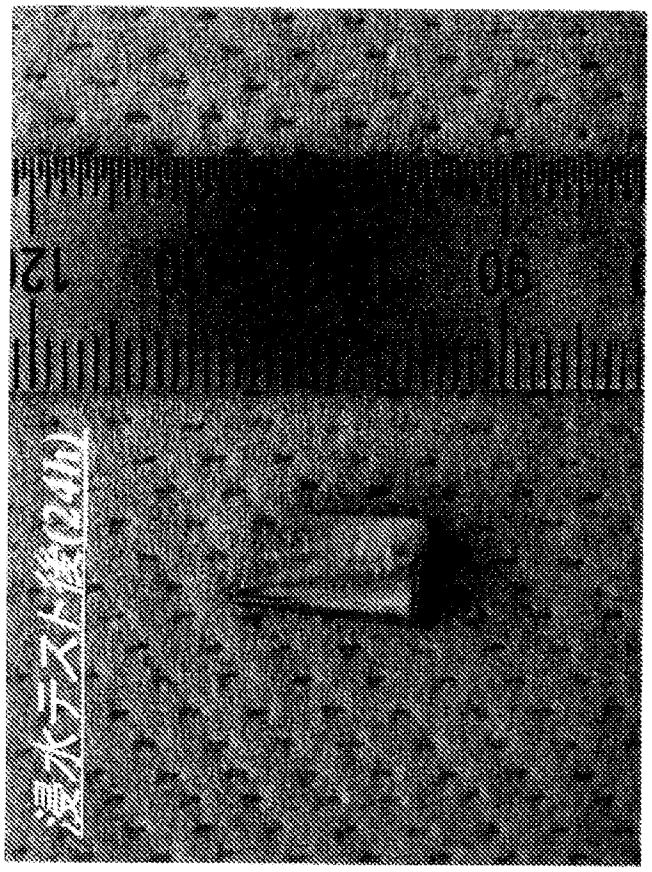


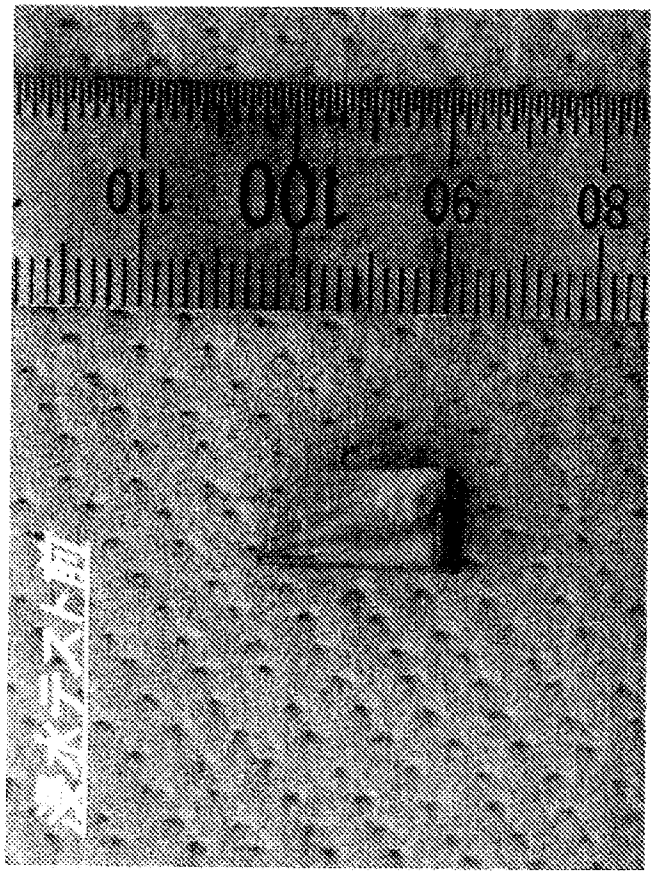
[図2]



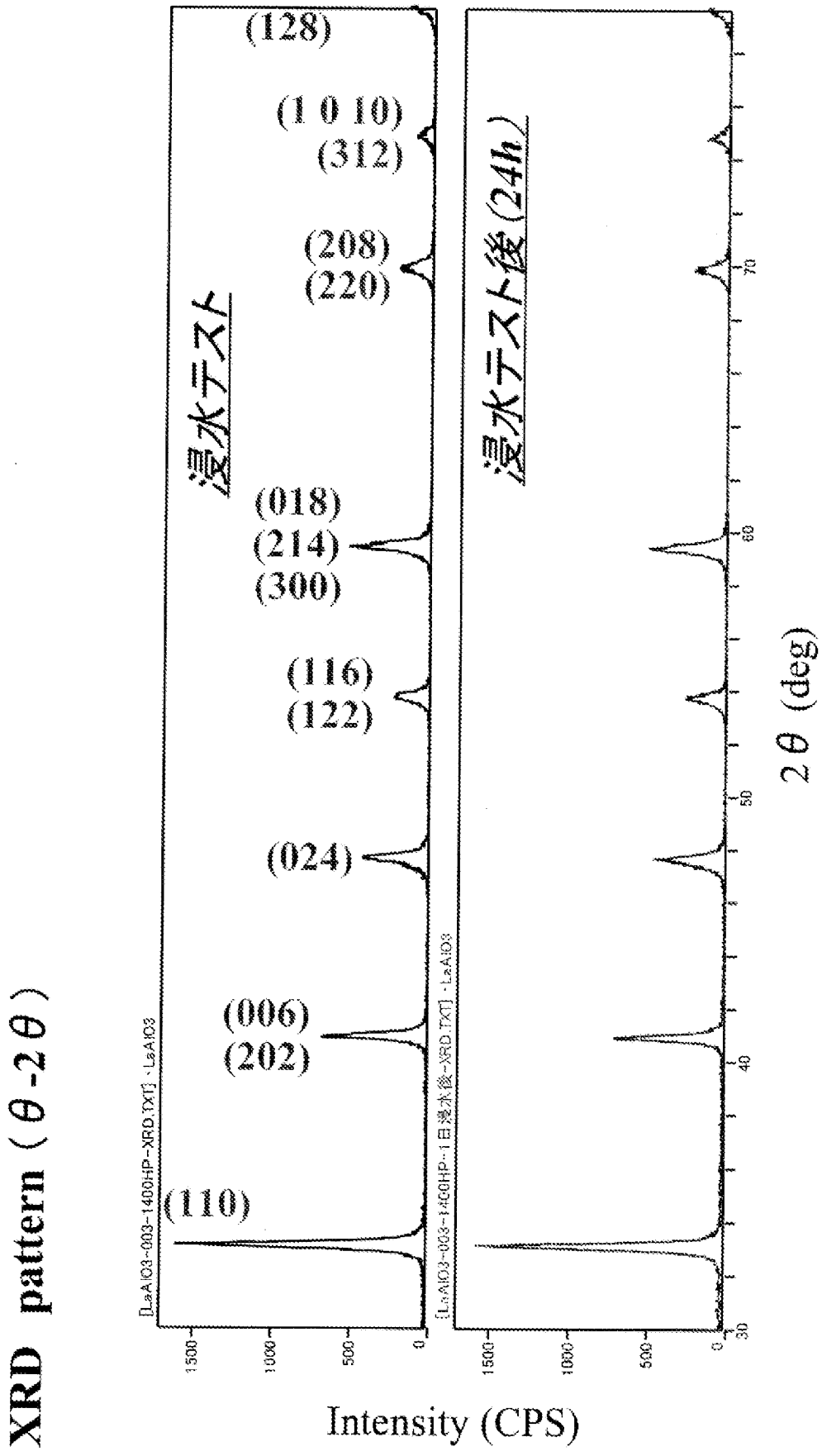
図番	1	2	3	4	5
平均粒径(μm)	0.954	0.885	0.994	0.987	1.064
最大粒径(μm)	3.8	3.6	3.3	3.3	4.4
最小粒径(μm)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ポア面積率(%)	0.057	0.11	0.053	0.056	0.066

[図3]





[図4]


XRD pattern (θ-2θ)
浸水テスト
浸水テスト後(24h)
(128)
(1 0 10)
(312)
(208)
(220)
(018)
(214)
(300)
(116)
(122)
(024)
(006)
(202)
(110)
Intensity (CPS)
2θ (deg)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/057231

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C14/34(2006.01)i, *C04B35/111*(2006.01)i, *C04B35/50*(2006.01)i, *H01L29/78*(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, C04B35/111, C04B35/50, H01L29/78

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-277319 A (Toshiba Corp.), 13 November 2008 (13.11.2008), claims 2, 8; paragraphs [0036] to [0037], [0062] to [0063] & US 2008/0271990 A1	8,9 1-3,10,11
X Y	JP 2008-243996 A (Toshiba Corp.), 09 October 2008 (09.10.2008), paragraphs [0003], [0019], [0043] to [0044] (Family: none)	8,9 10,11
Y	SUZUKI Masamichi, YAMAGUCHI Takeshi, FUKUSHIMA Noburu, KOYAMA Masato, LaAlO3 gate dielectric with ultrathin equivalent oxide thickness and ultralow leakage current directly deposited on Si substrate, J Appl Phys, 2008.02.01, Vol.103 No.3, Page.034118	10,11

☒ 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
10 June, 2010 (10.06.10)	22 June, 2010 (22.06.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/057231

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 04-232219 A (Electronics and Telecommunications Research Institute), 20 August 1992 (20.08.1992), claims & KR 10-1992-0009654 B1	1-3 4-7
E,X	JP 2009-117557 A (Toshiba Corp.), 28 May 2009 (28.05.2009), paragraphs [0014], [0049], [0073] & US 2009/0114995 A1	1,2,8,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/057231

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Main invention: claims 1-7

Second invention: claims 8-11

The invention of claims 1-3 is related to an oxide sintered body sputtering target, and the invention of claims 4-7 is related to a method for producing the oxide sintered body sputtering target.

Meanwhile, the invention of claims 8 and 9 is related to a gate insulating film, and the invention of claims 10 and 11 is related to a method for heat-treating the gate insulating film.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０５７２３１

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, C04B35/111(2006.01)i, C04B35/50(2006.01)i, H01L29/78(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, C04B35/111, C04B35/50, H01L29/78

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	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０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）

Science Direct, JSTPlus(JDreamII)

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 Y	JP 2008-277319 A (株式会社東芝) 2008.11.13, [請求項２], [請求項８],[0036]-[0037]、[0062]-[0063] & US 2008/0271990 A1	8,9 1-3,10,11
X Y	JP 2008-243996 A (株式会社東芝) 2008.10.09, [0003],[0019],[0043]-[0044] (ファミリーなし)	8,9 10,11

☑　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 １０．０６．２０１０	国際調査報告の発送日 ２２．０６．２０１０
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　３０２８ 吉田　直裕 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
Ｙ	SUZUKI Masamichi, YAMAGUCHI Takeshi, FUKUSHIMA Noburu, KOYAMA Masato, LaAlO3 gate dielectric with ultrathin equivalent oxide thickness and ultralow leakage current directly deposited on Si substrate, J Appl Phys, 2008.02.01, Vol.103 No.3, Page.034118	10,11
Ｙ Ａ	JP 04-232219 A（エレクトロニクス　アンド　テレコミュニケーションズ　リサーチ　インステイテユート）1992.08.20, 特許請求の範囲 & KR 10-1992-0009654 B1	1-3 4-7
Ｅ，Ｘ	JP 2009-117557 A（株式会社東芝）2009.05.28, [0014],[0049],[0073] & US 2009/0114995 A1	1,2,8,9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０５７２３１

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

主発明　：請求項１－７
第２発明：請求項８－１１

請求項１－３に係る発明は、酸化物焼結体スパッタリングターゲットの発明であり、請求項４－７に係る発明は、そのような酸化物焼結体スパッタリングターゲットの製造方法の発明である。
一方、請求項８、９に係る発明は、ゲート絶縁膜の発明であり、請求項１０、１１に係る発明は、そのようなゲート絶縁膜の熱処理方法の発明である。

１．☑ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
☑ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。