

(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3月23日(23.03.2017)



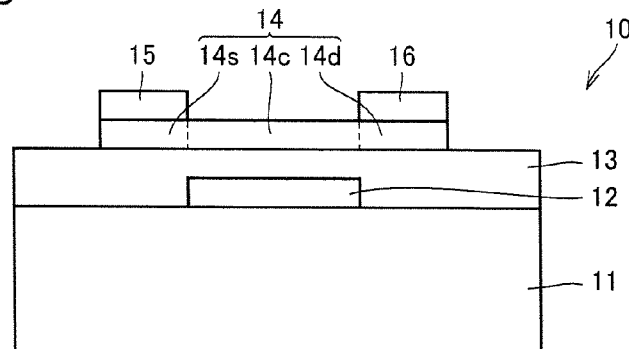
(10) 国際公開番号
WO 2017/047152 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/00 (2006.01) H01L 21/363 (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/063646
- (22) 国際出願日: 2016年5月6日(06.05.2016)
- (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 2015-182931 2015年9月16日(16.09.2015) JP
- (71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 宮永 美紀(MIYANAGA, Miki); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 綿谷 研一(WATATANI, Kenichi); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 粟田 英章(AWATA, Hideaki); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所 (FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目2番7号 中之島セントラルタワー Osaka (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, 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, 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: OXIDE SINTERED BODY, METHOD FOR PRODUCING SAME, SPUTTERING TARGET AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 酸化物焼結体およびその製造方法、スパッタターゲット、ならびに半導体デバイスの製造方法

FIG.1B



(57) Abstract: Provided is an oxide sintered body containing indium, tungsten and zinc, which contains a first crystal phase that is a main component of the oxide sintered body and contains a bixbyite crystal phase and a second crystal phase that has a higher zinc content than the first crystal phase, and wherein the particles constituting the second crystal phase have an average major axis length of from 3 μm to 50 μm (inclusive) and an average aspect ratio of from 4 to 50 (inclusive).

(57) 要約: インジウム、タングステンおよび亜鉛を含有する酸化物焼結体であって、酸化物焼結体の主成分であり、ビックスバイト型結晶相を含む第1結晶相と、第1結晶相よりも亜鉛の含有率が高い第2結晶相とを含み、第2結晶相を構成する粒子は、平均長軸径が3 μm 以上50 μm 以下であり、平均アスペクト比が4以上50以下である酸化物焼結体を提供される。

WO 2017/047152 A1

明 細 書

発明の名称：

酸化物焼結体およびその製造方法、スパッタターゲット、ならびに半導体デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、酸化物焼結体およびその製造方法、スパッタターゲット、ならびに半導体デバイスの製造方法に関する。

[0002] 本出願は、2015年9月16日出願の日本出願第2015-182931号に基づく優先権を主張し、前記日本出願に記載された全ての記載内容を援用するものである。

背景技術

[0003] 従来、液晶表示装置、薄膜EL（エレクトロルミネッセンス）表示装置、有機EL表示装置等において、半導体デバイスであるTFT（薄膜トランジスタ）のチャネル層として機能する半導体膜として、アモルファスシリコン（a-Si）膜が主に使用されてきた。

[0004] 近年では、a-Siに代わる材料として、インジウム（In）、ガリウム（Ga）および亜鉛（Zn）を含有する複合酸化物、すなわちIn-Ga-Zn系複合酸化物（「IGZO」とも呼ばれる。）が注目されている。IGZO系酸化物半導体は、a-Siと比較して、より高いキャリア移動度が期待できる。

[0005] たとえば、特開2008-199005号公報（特許文献1）は、IGZOを主成分とする酸化物半導体膜が、酸化物焼結体をターゲットとして使用するスパッタ法によって形成されることを開示する。

[0006] 特開2008-192721号公報（特許文献2）は、酸化物半導体膜をスパッタ法等により形成する際に好適に用いられる材料として、Inおよびタングステン（W）を含む酸化物焼結体を開示する。

[0007] また、特開平09-071860号公報（特許文献3）は、InおよびZ

nを含む酸化物焼結体を開示する。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2008-199005号公報

特許文献2：特開2008-192721号公報

特許文献3：特開平09-071860号公報

発明の概要

[0009] 本発明の一態様に係る酸化物焼結体は、インジウム、タングステンおよび亜鉛を含有する酸化物焼結体であって、該酸化物焼結体の主成分であり、ビックスバイト型結晶相を含む第1結晶相と、第1結晶相よりも亜鉛の含有率が高い第2結晶相とを含み、第2結晶相を構成する粒子は、平均長軸径が3 μm 以上50 μm 以下であり、平均アスペクト比が4以上50以下である。

[0010] 本発明の別の態様に係るスパッタターゲットは、上記態様の酸化物焼結体を含む。

本発明のさらに別の態様に係る半導体デバイスの製造方法は、酸化物半導体膜を含む半導体デバイスの製造方法であって、上記態様のスパッタターゲットを用意する工程と、スパッタターゲットを用いてスパッタ法により酸化物半導体膜を形成する工程とを含む。

[0011] 本発明のさらに別の態様に係る酸化物焼結体の製造方法は、上記態様の酸化物焼結体の製造方法であって、インジウム酸化物粉末とタングステン酸化物粉末との1次混合物を調製する工程と、該1次混合物を熱処理することにより仮焼粉末を形成する工程と、該仮焼粉末を含む原料粉末の2次混合物を調製する工程と、該2次混合物を成形することにより成形体を形成する工程と、該成形体を焼結することにより酸化物焼結体を形成する工程と、を含み、該仮焼粉末を形成する工程は、酸素含有雰囲気下、700℃以上1400℃未満の温度で該1次混合物を熱処理することにより、該仮焼粉末としてインジウムとタングステンとを含む複酸化物の粉末を形成することを含む。

[0012] 本発明のさらに別の態様に係る酸化物焼結体の製造方法は、上記態様の酸

化物焼結体の製造方法であって、亜鉛酸化物粉末とタングステン酸化物粉末との1次混合物を調製する工程と、該1次混合物を熱処理することにより仮焼粉末を形成する工程と、該仮焼粉末を含む原料粉末の2次混合物を調製する工程と、該2次混合物を成形することにより成形体を形成する工程と、該成形体を焼結することにより酸化物焼結体を形成する工程と、を含み、該仮焼粉末を形成する工程は、酸素含有雰囲気下、550℃以上1200℃未満の温度で該1次混合物を熱処理することにより、該仮焼粉末として亜鉛とタングステンとを含む複酸化物の粉末を形成することを含む。

図面の簡単な説明

[0013] [図1A]図1Aは、本発明の一態様に係る半導体デバイスの一例を示す概略平面図である。

[図1B]図1Bは、図1Aに示されるI-B-I B線における概略断面図である。

[図2]図2は、本発明の一態様に係る半導体デバイスの他の一例を示す概略断面図である。

[図3]図3は、本発明の一態様に係る半導体デバイスのさらに他の一例を示す概略断面図である。

[図4A]図4Aは、図1Aおよび図1Bに示される半導体デバイスの製造方法の一例を示す概略断面図である。

[図4B]図4Bは、図1Aおよび図1Bに示される半導体デバイスの製造方法の一例を示す概略断面図である。

[図4C]図4Cは、図1Aおよび図1Bに示される半導体デバイスの製造方法の一例を示す概略断面図である。

[図4D]図4Dは、図1Aおよび図1Bに示される半導体デバイスの製造方法の一例を示す概略断面図である。

[図5A]図5Aは、図2に示される半導体デバイスの製造方法の一例を示す概略断面図である。

[図5B]図5Bは、図2に示される半導体デバイスの製造方法の一例を示す概

略断面図である。

[図5C]図5Cは、図2に示される半導体デバイスの製造方法の一例を示す概略断面図である。

[図5D]図5Dは、図2に示される半導体デバイスの製造方法の一例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] <発明が解決しようとする課題>

酸化物焼結体をスパッタターゲットに適用する場合、スパッタターゲットを研削、切削加工などにより所望の形状に加工することが一般的である。このような加工を行っているときに酸化物焼結体が欠けたり、割れたりすることがあるため、酸化物焼結体は、機械的強度が高いことが望ましい。

[0015] また、スパッタターゲットとして酸化物焼結体を用いて薄膜形成を実施する場合、このスパッタターゲットには所定の電力が印加される。この際、印加電力を高くしていくとスパッタターゲットの温度が上がり、熱疲労、または酸化物焼結体とこれが貼り付けられている銅のバックングプレートとの熱膨張差により酸化物焼結体に割れが発生して、スパッタターゲットとして使用できなくなることがある。上記のような割れを生じることなく印加電圧を高めることができるためには、応力がかかっても割れないように酸化物焼結体の機械的強度を高めること、および銅のバックングプレートを介して行われている水冷の効率を向上するために酸化物焼結体の熱伝導率を高めることが望まれる。

[0016] そこで、高い機械的強度を示すことができるとともに、高い熱伝導率を示すことができる酸化物焼結体およびその製造方法、該酸化物焼結体を含むスパッタターゲット、ならびに該スパッタターゲットを用いて形成される酸化物半導体膜を含む半導体デバイスの製造方法の提供を目的とする。

[0017] <発明の効果>

上記によれば、高い機械的強度を示すことができるとともに、高い熱伝導率を示すことができる酸化物焼結体およびその製造方法を提供することがで

きる。また上記によれば、高電界効果移動度と高信頼性とを両立できる半導体デバイスを提供することが可能である。

[0018] <本発明の実施形態の説明>

まず、本発明の実施形態を列記して説明する。

[0019] [1] 本発明の一態様に係る酸化物焼結体は、インジウム（In）、タングステン（W）および亜鉛（Zn）を含有する酸化物焼結体であって、該酸化物焼結体の主成分であり、ピクソバイト型結晶相を含む第1結晶相と、第1結晶相よりも亜鉛の含有率が高い第2結晶相とを含み、第2結晶相を構成する粒子は、平均長軸径が $3\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であり、平均アスペクト比が4以上50以下である。第2結晶相は、酸化物焼結体の一部に含まれる。本実施形態の酸化物焼結体は、高い機械的強度を示すことができるとともに、高い熱伝導率を示すことができる。また、本実施形態の酸化物焼結体は、比較的低い焼結温度でも高い見かけ密度（焼結後の見かけ密度を意味しており、焼結密度とも呼ばれる。）を示すことができる。本実施形態の酸化物焼結体は、半導体デバイスが有する酸化物半導体膜（たとえばチャネル層として機能する酸化物半導体膜）を形成するためのスパッタターゲットとして好適に用いることができ、本実施形態の酸化物焼結体によれば、電界効果移動度および信頼性の高い半導体デバイスを得ることが可能である。

[0020] [2] 本実施形態の酸化物焼結体は、X線回折における 2θ の 34.74deg より大きく 34.97deg より小さい位置に第1回折ピークを有するとともに、 2θ の 31.77deg より大きく 32.00deg より小さい位置に第2回折ピークを有することができ、この場合、第1回折ピークのピーク強度 I_a と第2回折ピークのピーク強度 I_b との比 I_a/I_b が0.05以上3以下であることが好ましい。 I_a/I_b がこの範囲であることは、比較的低い焼結温度でも高い見かけ密度が高く、かつ高い熱伝導率を示す酸化物焼結体を実現するうえで有利であり、また上記半導体デバイスの電界効果移動度および信頼性を高めるうえでも有利である。

[0021] [3] 本実施形態の酸化物焼結体は、見かけ密度が $6.4\text{g}/\text{cm}^3$ より大

きく 7.5 g/cm^3 以下であり、酸化物焼結体中のインジウム、タングステンおよび亜鉛の合計に対するタングステンの含有率（以下、酸化物焼結体の「W含有率」ともいう。）が0.5原子%より大きく5.0原子%以下であり、酸化物焼結体中のインジウム、タングステンおよび亜鉛の合計に対する亜鉛の含有率（以下、酸化物焼結体の「Zn含有率」ともいう。）が1.2原子%以上50原子%未満であり、酸化物焼結体中のタングステンに対する亜鉛の原子比（以下、酸化物焼結体の「Zn/W比」ともいう。）が1.0より大きく100より小さいことが好ましい。見かけ密度が上記範囲であることは、本実施形態の酸化物焼結体をスパッタターゲットとして用いるうえで有利である。W含有率、Zn含有率およびZn/W比が上記範囲であることは、比較的低い焼結温度でも見かけ密度が高く、かつ高い熱伝導率を示す酸化物焼結体を実現するうえで有利であり、また上記半導体デバイスの電界効果移動度および信頼性を高めるうえでも有利である。

[0022] [4] 本発明の別の実施形態であるスパッタターゲットは、上記実施形態の酸化物焼結体を含む。本実施形態のスパッタターゲットは、上記実施形態の酸化物焼結体を含むため、電界効果移動度および信頼性の高い半導体デバイスの酸化物半導体膜をスパッタ法で形成するために好適に用いられる。

[0023] [5] 本発明のさらに別の実施形態である半導体デバイスの製造方法は、酸化物半導体膜を含む半導体デバイスの製造方法であって、上記実施形態のスパッタターゲットを用意する工程と、該スパッタターゲットを用いてスパッタ法により上記酸化物半導体膜を形成する工程とを含む。本実施形態の製造方法により得られる半導体デバイスは、上記実施形態のスパッタターゲットを用いてスパッタ法により形成した酸化物半導体膜を含むため、高い電界効果移動度および信頼性を示すことができる。ここで述べる半導体デバイスとは、特に制限はないが、上記実施形態のスパッタターゲットを用いてスパッタ法により形成した酸化物半導体膜をチャンネル層として含むTFET（薄膜トランジスタ）が好適な例である。

[0024] [6] 本実施形態の半導体デバイスの製造方法において、得られる酸化物

半導体膜中のインジウム、タングステンおよび亜鉛の合計に対するタングステンの含有率（以下、酸化物半導体膜の「W含有率」ともいう。）は0.5原子%より大きく5.0原子%以下であり、酸化物半導体膜中のインジウム、タングステンおよび亜鉛の合計に対する亜鉛の含有率（以下、酸化物半導体膜の「Zn含有率」ともいう。）は1原子%以上50原子%未満であり、酸化物半導体膜中のタングステンに対する亜鉛の原子比（以下、酸化物半導体膜の「Zn/W比」ともいう。）は1.0より大きく100より小さいことが好ましい。本実施形態の製造方法により得られる半導体デバイスは、上記実施形態のスputターターゲットを用いて形成される酸化物半導体膜を含むため、高い電界効果移動度および信頼性を示すことができる。

[0025] [7] 本実施形態の半導体デバイスの製造方法において、得られる酸化物半導体膜は、ナノ結晶酸化物およびアモルファス酸化物の少なくともいずれか1つで構成されることができる。このことは、酸化物半導体膜をたとえばチャネル層として含む半導体デバイスにおいて、電界効果移動度を高くし、かつ信頼性を高くするうえで有利である。

[0026] [8] 本発明のさらに別の実施形態である酸化物焼結体の製造方法は、上記実施形態の酸化物焼結体の製造方法であって、インジウム酸化物粉末とタングステン酸化物粉末との1次混合物を調製する工程と、1次混合物を熱処理することにより仮焼粉末を形成する工程と、仮焼粉末を含む原料粉末の2次混合物を調製する工程と、2次混合物を成形することにより成形体を形成する工程と、成形体を焼結することにより酸化物焼結体を形成する工程とを含み、仮焼粉末を形成する工程は、酸素含有雰囲気下、700℃以上1400℃未満の温度で1次混合物を熱処理することにより、仮焼粉末としてインジウムとタングステンとを含む複酸化物の粉末を形成することを含む。本実施形態の酸化物焼結体の製造方法によれば、機械的強度および熱伝導率が高く、あるいはこれらに加えて、比較的低い焼結温度でも見かけ密度が高い酸化物焼結体を比較的容易に得ることができる。

[0027] [9] 上記[8]に係る実施形態の酸化物焼結体の製造方法において、上

記複酸化物は $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ 型結晶相を含むことができる。このことは、見かけ密度および機械的強度が高く、かつ熱伝導率の高い酸化物焼結体を得るうえで有利である。

[0028] [10] 本発明のさらに別の実施形態である酸化物焼結体の製造方法は、上記実施形態の酸化物焼結体の製造方法であって、亜鉛酸化物粉末とタングステン酸化物粉末との1次混合物を調製する工程と、1次混合物を熱処理することにより仮焼粉末を形成する工程と、仮焼粉末を含む原料粉末の2次混合物を調製する工程と、2次混合物を成形することにより成形体を形成する工程と、成形体を焼結することにより酸化物焼結体を形成する工程とを含み、仮焼粉末を形成する工程は、酸素含有雰囲気下、 550°C 以上 1200°C 未満の温度で1次混合物を熱処理することにより、仮焼粉末として亜鉛とタングステンとを含む複酸化物の粉末を形成することを含む。本実施形態の酸化物焼結体の製造方法によれば、機械的強度および熱伝導率が高く、あるいはこれらに加えて、比較的低い焼結温度でも見かけ密度が高い酸化物焼結体を比較的容易に得ることができる。

[0029] [11] 上記[10]に係る実施形態の酸化物焼結体の製造方法において、上記複酸化物は ZnWO_4 型結晶相を含むことができる。このことは、見かけ密度および機械的強度が高く、かつ熱伝導率の高い酸化物焼結体を得るうえで有利である。

[0030] [12] 上記[8]～[11]に係る実施形態の酸化物焼結体の製造方法においてタングステン酸化物粉末は、 WO_3 結晶相、 WO_2 結晶相、および $\text{WO}_{2.72}$ 結晶相からなる群より選ばれる少なくとも1種の結晶相を含むことができる。このことは、見かけ密度および機械的強度が高く、かつ熱伝導率の高い酸化物焼結体を得るうえで有利である。

[0031] [13] 上記[8]～[12]に係る実施形態の酸化物焼結体の製造方法においてタングステン酸化物粉末は、メジアン粒径 d_{50} が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $4\ \mu\text{m}$ 以下であることができる。このことは、見かけ密度および機械的強度が高く、かつ熱伝導率の高い酸化物焼結体を得るうえで有利である。

[0032] <本発明の実施形態の詳細>

[実施形態 1 : 酸化物焼結体]

本実施形態の酸化物焼結体は、インジウム (In)、タングステン (W) および亜鉛 (Zn) を含有する酸化物焼結体である。本実施形態の酸化物焼結体は、該酸化物焼結体の主成分であってビックスバイト型結晶相を含む第 1 結晶相と、第 1 結晶相よりも亜鉛の含有率が高い第 2 結晶相とを含み、第 2 結晶相を構成する粒子は、平均長軸径が $3\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であり、平均アスペクト比が 4 以上 50 以下である。第 2 結晶相は、酸化物焼結体の一部に含まれる。本実施形態の酸化物焼結体は、高い機械的強度を示すことができるとともに、高い熱伝導率を示すことができる。本実施形態の酸化物焼結体は、半導体デバイスの酸化物半導体膜（たとえばチャネル層として機能する酸化物半導体膜）を形成するためのスパッタターゲットとして好適に用いることができ、本実施形態の酸化物焼結体によれば、電界効果移動度および信頼性の高い半導体デバイスを得ることが可能である。

[0033] (1) 第 1 結晶相

第 1 結晶相は、酸化物焼結体の主成分であり、少なくともビックスバイト型結晶相を含む、後述するインジウム高含有型結晶相である。本明細書において「ビックスバイト型結晶相」とは、ビックスバイト結晶相、ならびにビックスバイト結晶相の少なくとも一部に In 以外の金属元素の少なくとも 1 つが含まれる相であって、ビックスバイト結晶相と同じ結晶構造を有するものの総称をいう。ビックスバイト結晶相は、インジウム酸化物 (In_2O_3) の結晶相の 1 つであり、JCPDS カードの 6-0416 に規定される結晶構造をいい、希土類酸化物 C 型相（または C-希土構造相）とも呼ぶ。

[0034] ビックスバイト型結晶相を含むことは、X線回折により同定できる。すなわち、X線回折により、ビックスバイト型結晶相の存在が確認され、各面間隔を測定することができる。X線回折の測定条件は、下記の「(3) 酸化物焼結体の X線回折特性」に示す条件が採用される。

[0035] 「ビックスバイト型結晶相を含む第 1 結晶相が酸化物焼結体の主成分であ

る」とは、酸化物焼結体中で、ビックスバイト型結晶相やタングステン酸インジウム化合物結晶相などの高含有率でInを含有するインジウム高含有型結晶相が占める割合（インジウム高含有型結晶相占有率）が50%以上であることを意味する。

[0036] 「インジウム高含有型結晶相占有率」は、次のようにして測定される。まず、酸化物焼結体の一部からサンプルを採取し、該サンプルの表面を研磨して平滑にする。次いで、SEM-EDX（エネルギー分散型ケイ光X線分析計を付帯する走査型二次電子顕微鏡）を用いて、サンプルの当該表面をSEM（走査型二次電子顕微鏡）で観察し、各結晶粒子の金属元素の組成比をEDX（エネルギー分散型ケイ光X線分析計）で分析する。そして、それらの結晶粒子の金属元素の組成比の傾向に基づいて、結晶粒子のグループ分けを行う。具体的には、Zn含有率〔In、WおよびZnの合計に対するZnの含有率（原子%）〕が後述するグループBよりも高い結晶粒子のグループAと、Zn含有率が非常に低いかまたはZnを含有せず、かつ、グループAに比べてIn含有率（In、WおよびZnの合計に対するInの含有率（原子%））が高い結晶粒子のグループB（インジウム高含有型結晶相）とに分ける。このとき、グループBの結晶粒が第1結晶相（ In_2O_3 相など）であると判断される。第1結晶相は、ビックスバイト型結晶相のほか、タングステン酸インジウム化合物結晶相などを含み得る。そして、酸化物焼結体における「インジウム高含有型結晶相占有率」は、酸化物焼結体の上記測定表面に占めるインジウム高含有型結晶相（グループB）の面積の割合（百分率）として定義される。第1結晶相（インジウム高含有型結晶相）を主成分として含む本実施形態に係る酸化物焼結体は、この定義に従うインジウム高含有型結晶相占有率が50%以上である。

[0037] 第1結晶相において、その少なくとも一部にWおよび／またはZnが固溶していてもよい。このことは、機械的強度が高く、かつ高い熱伝導率を示す酸化物焼結体を実現するうえで有利であり、また当該酸化物焼結体を用いて形成される酸化物半導体膜をチャネル層として含む半導体デバイスの電界効

果移動度および信頼性を高めるうえでも有利である。

[0038] 「第1結晶相の少なくとも一部にWおよび／またはZnが固溶している」とは、第1結晶相の結晶格子中の少なくとも一部に、Wおよび／またはZnが置換型にて固溶している形態、結晶格子間に侵入型で固溶している形態、または置換型と侵入型の両方の形態で固溶している形態を意味する。

[0039] 本実施形態に係る酸化物焼結体において、Wおよび／またはZnが第1結晶相に含まれるビックスバイト型結晶相の少なくとも一部に固溶していると、JCPDSカードの6-0416に規定される面間隔よりも広くなったり、狭くなったりする。X線回折では、ピーク位置が高角度側にシフトしたり、低角度側にシフトしたりする。かかるピークシフトが確認されるとともに、SEM-EDX（エネルギー分散型ケイ光X線分析計を付帯する走査型二次電子顕微鏡）やTEM-EDX（エネルギー分散型ケイ光X線分析計を付帯する透過型二次電子顕微鏡）により面分析を行い、InとWおよび／またはZnとが混在する領域の存在が確認されたとき、第1結晶相に含まれるビックスバイト型結晶相にWおよび／またはZnが固溶していると判断することができる。

[0040] あるいは、ICP（誘導結合プラズマ）質量分析、SEM-EDX、その他の元素同定方法を用いて存在元素の同定を行い、InとともにWおよび／またはZnの存在が確認されたにもかかわらず、X線回折ではWおよび／またはZnの酸化物が確認されないことをもって、Wおよび／またはZnが第1結晶相に含まれるビックスバイト型結晶相に固溶していると判断することもできる。

[0041] 第1結晶相は、タングステン酸インジウム化合物結晶相をさらに含むことができる。タングステン酸インジウム化合物結晶相をさらに含むことは、機械的強度が高く、かつ高い熱伝導率を示す酸化物焼結体を実現するうえでも有利であり、また、酸化物焼結体を用いて形成される酸化物半導体膜をチャンネル層として含む半導体デバイスの電界効果移動度および信頼性を高めるうえでも有利である。タングステン酸インジウム化合物結晶相は、酸化物焼結体

の一部に含まれ得る相である。

[0042] 本明細書において「タングステン酸インジウム化合物結晶相」とは、 In 、 W および O を主成分とする結晶相である。例えば、 $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ 結晶相、 InW_3O_9 相などが挙げられる。 $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ 結晶相は、三方晶系の結晶構造を有し、JCPDSカードの01-074-1410に規定される結晶構造を有するタングステン酸インジウム化合物結晶相である。当該結晶系を示す限り、酸素が欠損していたり、金属が固溶していたりして、格子定数が変化していても構わない。 InW_3O_9 相は、六方晶系の結晶構造を有し、JCPDSカードの33-627に規定される結晶構造を有するタングステン酸インジウム化合物結晶相である。当該結晶系を示す限り、酸素が欠損していたり、金属が固溶していたりして、格子定数が変化していても構わない。

[0043] タングステン酸インジウム化合物結晶相の存在は、X線回折において、タングステン酸インジウム化合物結晶相に帰属されるピークが得られることによって確認される。

[0044] (2) 第2結晶相

本実施形態の酸化物焼結体は、第1結晶相よりも Zn 含有率(In 、 W および Zn の合計に対する Zn の含有率(原子%))が高い第2結晶相をさらに含む。第2結晶相は、酸化物焼結体の一部に含まれる相である。第2結晶相は、好ましくは Zn 含有率が50原子%以上である。機械的強度が高く、かつ高い熱伝導率を示す酸化物焼結体を実現する観点から、第2結晶相の Zn 含有率は、より好ましくは60原子%以上であり、さらに好ましくは70原子%以上である。第2結晶相の Zn 含有率は、100原子%であってもよい。

[0045] 第2結晶相の存在は、インジウム高含有型結晶相占有率を求める際に実施するSEM-EDXを用いた表面分析によって確認することができ、この表面分析によってグループ分けされる上述のグループAの結晶粒子を構成する結晶相が第2結晶相である。

[0046] 第2結晶相は、たとえば、六方晶ウルツ型結晶相、タングステン酸亜鉛化

合物結晶相、六方晶層状結晶相およびこれらの組み合わせなどであることができる。本明細書において「六方晶ウルツ型結晶相」とは、六方晶ウルツ結晶相、ならびに六方晶ウルツ結晶相の少なくとも一部にZn以外の金属元素の少なくとも1つが含まれる相であって、六方晶ウルツ結晶相と同じ結晶構造を有するものの総称をいう。六方晶ウルツ結晶相は、亜鉛酸化物（ZnO）の結晶相の1つであり、空間群： $P6_3mc$ 、空間群No.：186にて表され、JCPDSカードの01-079-0207に規定される結晶構造をいう。六方晶ウルツ型結晶相の存在は、X線回折において、六方晶ウルツ型結晶相に帰属されるピークが得られることによって確認できる。

[0047] 六方晶ウルツ型結晶相は、ZnOを主成分として含み、その少なくとも一部に置換型、侵入型の形でWおよび／またはInが固溶していてもよい。固溶していることの確認には、上述の「第1結晶相の少なくとも一部にWおよび／またはZnが固溶している」ことを確認する手法と同様に、X線回折、SEM-EDX、TEM-EDXを用いた手法を適用することができる。

[0048] 本明細書において「タングステン酸亜鉛化合物結晶相」とは、Zn、WおよびOを主成分とする結晶相である。例えば、ZnWO₄型結晶相が挙げられる。「ZnWO₄型結晶相」とは、ZnWO₄結晶相、ならびにZnWO₄結晶相の少なくとも一部にZnおよびW以外の元素の少なくとも一つが含まれる相であって、ZnWO₄結晶相と同じ結晶構造を有するものの総称をいう。ZnWO₄結晶相は、空間群 $P12_1/c1(13)$ にて表される結晶構造を有し、JCPDSカードの01-088-0251に規定される結晶構造を有するタングステン酸亜鉛化合物結晶相である。当該結晶系を示す限り、酸素が欠損していたり、金属が固溶していたりしていても、格子定数が変化していても構わない。

[0049] タングステン酸亜鉛化合物結晶相の存在は、X線回折において、タングステン酸亜鉛化合物結晶相に帰属されるピークが得られることによって確認できる。また、その存在割合は、インジウム高含有型結晶相占有率を求める際に実施するSEM-EDXを用いた表面分析によって確認することができる。

。具体的には、この表面分析によってグループ分けされる上述のグループAにおいて、ZnおよびWを含有する結晶粒、より典型的にはZn含有率〔In、WおよびZnの合計に対するZnの含有率（原子%）〕およびW含有率〔In、WおよびZnの合計に対するWの含有率（原子%）〕が前述のX線回折においてタングステン酸亜鉛化合物結晶相に近い割合で混合している結晶粒をタングステン酸亜鉛化合物結晶相とし、その存在割合を確認することができる。

[0050] 六方晶層状結晶相としては、 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ などを挙げることができる。 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ などの六方晶層状結晶相の存在は、X線回折において、六方晶層状結晶相に帰属されるピークが得られることによって確認できる。六方晶層状結晶は、その少なくとも一部に置換型、侵入型の形でWおよび／またはInが固溶していてもよい。固溶していることの確認には、上述の「第1結晶相の少なくとも一部にWおよび／またはZnが固溶している」ことを確認する手法と同様に、X線回折、SEM-EDX、TEM-EDXを用いた手法を適用することができる。

[0051] 上述のように、第2結晶相の存在は、インジウム高含有型結晶相占有率を求める際に実施するSEM-EDXを用いた表面分析によって確認することができ、この表面分析によってグループ分けされる上述のグループAの結晶粒子を構成する結晶相が第2結晶相である。すなわち、Zn含有率が第1結晶相よりも高い領域がある場合を、第2結晶相が含まれていると判断することができる。第2結晶相は、上述に挙げた六方晶ウルツ型結晶相、タングステン酸亜鉛化合物結晶相、六方晶層状結晶相以外の結晶相であってもよい。

[0052] 第2結晶相を構成する結晶粒子は、平均長軸径が $3\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であり、平均アスペクト比が4以上50以下であることが好ましい。このことは、機械的強度が高く、かつ高い熱伝導率を示す酸化物焼結体を実現するうえで有利であり、また、酸化物焼結体を用いて形成される酸化物半導体膜をチャネル層として含む半導体デバイスの電界効果移動度および信頼性を高めるうえでも有利である。

- [0053] 上記平均長軸径および平均アスペクト比は次のようにして求められる。インジウム高含有型結晶相占有率を求める際に実施するSEM-EDXを用いた表面分析におけるSEM観察に反射電子像を用いると、第2結晶相であるグループAは、第1結晶相に分類されるグループBに比して濃いグレーに観察される。500倍で撮影した反射電子像において濃いグレーに観察される第2結晶相を構成する結晶粒子に関して長軸長さおよび短軸長さを測定し、長軸長さと短軸長さとの比（長軸長さ／短軸長さ）であるアスペクト比を算出する。短軸長さは、長軸長さの1／2の位置において測定される。なお、測定対象である第2結晶相は単結晶である必要はなく、多結晶が寄り集まった粒子であってもよく、第1結晶相に囲まれた独立した第2結晶相の領域を一つの粒子として計測する。
- [0054] SEM観察において500倍で撮影した反射電子像の $170\mu\text{m} \times 250\mu\text{m}$ 視野にある第2結晶相の短軸長さ、長軸長さをランダムにそれぞれ100個計測し、長軸長さを長い方から順番に並べた3位から22位の20個の平均値を平均長軸径とする。
- [0055] 同様に、SEM観察において500倍で撮影した反射電子像の $170\mu\text{m} \times 250\mu\text{m}$ 視野にある第2結晶相の短軸長さ、長軸長さをランダムにそれぞれ100個計測して、それぞれについてアスペクト比（長軸長さ／短軸長さ）を算出し、得られたアスペクト比を長い方から順番に並べた3位から22位の20個の平均値を平均アスペクト比とする。
- [0056] 平均長軸径が $3\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であることは、酸化物焼結体の機械的強度および熱伝導率を高めるうえで有利である。平均長軸径が $3\mu\text{m}$ より小さい場合、十分に高い機械的強度および熱伝導率が得られない。平均長軸径が $50\mu\text{m}$ より大きい場合、十分に高い機械的強度が得られない傾向にある。平均長軸径は、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $15\mu\text{m}$ 以上である。また平均長軸径は、好ましくは $40\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下である。
- [0057] 平均アスペクト比が4以上50以下であることは、機械的強度を高めるう

えで有利であり、熱伝導率を高めるうえでも有利である。平均アスペクト比が4より小さい場合、十分に高い機械的強度および熱伝導率が得られない。平均アスペクト比が50より大きい場合、十分に高い見かけ密度が得られないことから、機械的強度が低くなる。平均アスペクト比は、好ましくは6以上であり、より好ましくは8以上である。また平均アスペクト比は、好ましくは40以下であり、より好ましくは30以下である。

[0058] (3) 酸化物焼結体のX線回折特性

本実施形態の酸化物焼結体は、X線回折における 2θ の 34.74° より大きく 34.97° より小さい位置に第1回折ピークを有するとともに、 2θ の 31.77° より大きく 32.00° より小さい位置に第2回折ピークを有し、第1回折ピークのピーク強度 I_a と第2回折ピークのピーク強度 I_b との比 I_a/I_b が0.05以上3以下であることが好ましい。 I_a/I_b がこの範囲であることは、比較的低い焼結温度でも高い見かけ密度が高く、かつ高い熱伝導率を示す酸化物焼結体を実現するうえでも有利であり、また、酸化物焼結体を用いて形成される酸化物半導体膜をチャネル層として含む半導体デバイスの電界効果移動度および信頼性を高めるうえでも有利である。第1回折ピークと第2回折ピークは同じ結晶相から得られる場合もありえる。第1回折ピークと第2回折ピークが同じ結晶相から得られていない場合、第2回折ピークを有する結晶相は、 In_2O_3 (ZnO)₅である可能性があるが、現在のところ定かではない。

[0059] I_a/I_b が0.05未満であると、得られる酸化物焼結体の熱伝導率が十分に高くない傾向にある。この観点から、 I_a/I_b は、より好ましくは0.1以上であり、さらに好ましくは0.2以上である。 I_a/I_b が3より大きい酸化物焼結体を調製することは容易ではない。高い熱伝導率を得る観点から、 I_b/I_a は、より好ましくは2以下である。

[0060] X線回折の測定は、以下の条件またはこれと同等条件にて実施される。

(X線回折の測定条件)

$\theta - 2\theta$ 法、

X線源：Cu K α 線、
 X線管球電圧：45 kV、
 X線管球電流：40 mA、
 ステップ幅：0.03 deg、
 ステップ時間：1秒／ステップ、
 測定範囲2 θ ：10 deg～90 deg。

[0061] X線回折におけるピーク強度I_aおよびI_bは、それぞれ次のようにして求められる。まず、2 θ が32.15 deg以上32.90 deg以下の範囲におけるX線回折のシグナル強度Iの平均値I_{ave}を算出する。次に、第1回折ピークのシグナル強度I_{a'}および第2回折ピークのシグナル強度I_{b'}を計測し、第1回折ピークのピーク強度I_aを、下記式：

$$I_a = I_{a'} - I_{ave}$$

より求める。同様に、第2回折ピークのピーク強度I_bを、下記式：

$$I_b = I_{b'} - I_{ave}$$

より求める。本計算はX線回折におけるバックグラウンドを除去することを目的としている。

[0062] I_a/I_bは、試料が無配向である場合には物質固有の値を示すが、本実施形態の酸化物焼結体においてI_a/I_bは、物質固有の値とは異なる値を示すことがある。この場合、第2結晶相は、配向性を有していると考えられる。結晶の方位によって、酸化物焼結体の熱伝導率や機械的強度は異なり得るところ、本実施形態の酸化物焼結体においては、I_a/I_bが0.05以上3以下であると、高い熱伝導率や高い機械的強度を実現するうえで有利となる。

[0063] (4) 酸化物焼結体の見かけ密度、W含有率、Zn含有率およびZn/W比

本実施形態の酸化物焼結体は、見かけ密度が6.4 g/cm³より大きく7.5 g/cm³以下であることが好ましい。また本実施形態の酸化物焼結体は、その理論密度に対する見かけ密度の比である相対密度（相対密度／理論密

度)が94%以上であることが好ましい。本実施形態の酸化物焼結体の理論密度は、そのIn含有率、W含有率およびZn含有率に依存し、計算上、 $6.8 \text{ g/cm}^3 \sim 7.5 \text{ g/cm}^3$ の範囲の値を採り得る。

[0064] 見かけ密度が上記範囲であることは、本実施形態の酸化物焼結体をスパッタターゲットとして用いるうえで有利である。酸化物焼結体をスパッタターゲットとして用いる場合、その酸化物焼結体の見かけ密度が高ければ高いほど望ましいとされている。酸化物焼結体の見かけ密度が低いということは、酸化物焼結体中に空孔が多く存在することを意味している。スパッタターゲットは使用時に表面がアルゴンイオンでエッチングされながら使用される。したがって、酸化物焼結体中に空孔が存在すると、成膜中にこれが露出して内部の気体が放出されるため、析出される酸化物半導体薄膜中にターゲットから放出された気体が混入してしまい、膜特性が劣化する。また、酸化物焼結体の見かけ密度が低いと、成膜時にノジュールといわれるInの絶縁体がターゲット上に生成し、良好なスパッタ放電が阻害されることが知られており、この観点からも酸化物焼結体の見かけ密度を高くすることが望まれる。

[0065] 本実施形態の酸化物焼結体は、W含有率が0.5原子%より大きく5.0原子%以下であり、Zn含有率が1.2原子%以上50原子%未満であり、Zn/W比が1.0より大きく100より小さいことが好ましい。W含有率、Zn含有率およびZn/W比が上記範囲であることは、比較的低い焼結温度でも見かけ密度が高く、かつ高い熱伝導率を示す酸化物焼結体を実現するうえで有利であり、また、酸化物焼結体を用いて形成される酸化物半導体膜をチャンネル層として含む半導体デバイスの電界効果移動度および信頼性を高めるうえでも有利である。

[0066] 電界効果移動度および信頼性を高める観点から、酸化物焼結体のW含有率は、より好ましくは0.6原子%以上3原子%以下であり、さらに好ましくは2原子%以下である。酸化物焼結体のW含有率が0.5原子%以下の場合、かかる酸化物焼結体を用いて形成された酸化物半導体膜をチャンネル層として含む半導体デバイスにおいて、信頼性が低くなってしまう。酸化物焼結体

のW含有率が5原子%を超える場合、かかる酸化物焼結体を含むスパッタターゲットを用いて形成された酸化物半導体膜をチャネル層として含む半導体デバイスにおいて、電界効果移動度が低くなってしまう。

[0067] このように、好ましくは、本実施形態の酸化物焼結体を用いて形成される酸化物半導体膜をチャネル層として含む半導体デバイスの特性によって酸化物焼結体のW含有率の範囲が決定され、酸化物半導体膜のW含有率は通常、酸化物焼結体のW含有率に応じた値を示す。ただし、酸化物半導体膜のW含有率と酸化物焼結体のW含有率と必ずしも一致する必要はない。

[0068] インジウム酸化物とタングステン酸化物とを混合して得られる酸化物焼結体は、一般に見かけ密度が小さい。Znを含有させ、WとZnとの接触点を増やすことによって見かけ密度を高めることができるが、半導体デバイスの特性を考慮して決められる所望のW含有率は0.5原子%より大きく5.0原子%以下と少量であるため、より高い見かけ密度を有する酸化物焼結体を実現するためにはZn含有率を高くすることが好ましい。Zn含有率が1.2原子%未満の場合、十分に高い見かけ密度を得ることが難しい傾向にある。Zn含有率が50原子%以上の場合、酸化物焼結体の電気抵抗が高くなり、直流電圧印加によりスパッタリングすることが困難な傾向にある。また、第2結晶相を構成する結晶粒子同士が相互に接続し合い、平均長軸径および／または平均アスペクト比が上記所定の範囲にあるかどうかを測定によって確認することが難しくなる。Zn/W比が1.0以下の場合、十分に高い見かけ密度を得ることが難しい傾向にある。Zn/W比が100以上の場合、酸化物焼結体の電気抵抗が高くなり、直流電圧印加によりスパッタリングすることが困難な傾向にある。酸化物焼結体中のIn、ZnおよびWの含有量は、ICP質量分析法により測定することができる。

[0069] なお、本実施形態の酸化物焼結体は、ジルコニウム（Zr）をさらに含有していてもよい。その含有量は、たとえば $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である。Zrは、酸化物焼結体の製造工程にて混入し得る元素であるが、高い見かけ密度および高い機械的強度を達成すること

を阻害するものではない。Zrの存在およびその含有量は、二次イオン質量分析計にて確認することができる。

[0070] (5) 酸化物焼結体のスパッタターゲットへの適用

本実施形態の酸化物焼結体は、スパッタターゲットとして好適に用いることができる。スパッタターゲットとは、スパッタ法の原料となるものである。スパッタ法とは、成膜室内にスパッタターゲットと基板とを対向させて配置し、スパッタターゲットに電圧を印加して、希ガスイオンでターゲットの表面をスパッタリングすることにより、ターゲットからターゲットを構成する原子を放出させて基板上に堆積させることによりターゲットを構成する原子で構成される膜を形成する方法をいう。

[0071] スパッタターゲットは、印加される電圧によって電流が流れることから、加熱される。このため、酸化物焼結体は銅のバックグプレートにインジウム金属によって貼り付けられて銅側から水冷されるのが一般的である。スパッタターゲットに印加される電力が高いほど、スパッタターゲットの加熱温度も高くなる。

[0072] 酸化物焼結体をスパッタターゲットとしてスパッタ法により形成した酸化物半導体膜を含む半導体デバイスにおいて信頼性をより高めるためには、スパッタ時にスパッタターゲットに印加する電力を高くすることが好ましい。しかしながら、印加電力を高くするとスパッタターゲットの加熱温度も高くなるため、成膜時に銅のバックグプレートと酸化物焼結体の熱膨張差により、酸化物焼結体に引張応力がかかり割れを生じることがある。この割れを抑制するためには、酸化物焼結体の熱伝導率を高めることによって水冷による冷却効率を高め、同じ電力を印加しても酸化物焼結体の加熱温度を抑えることが望まれる。また、酸化物焼結体の機械的強度を高めることによって、同じ引張応力がかかっても割れを発生しにくくすることが望まれる。本実施形態の酸化物焼結体は、とりわけ所定の平均長軸径および平均アスペクト比を有することにより、このような要請に適合した熱伝導率および機械的強度の高い酸化物焼結体である。

[0073] [実施形態 2 : 酸化物焼結体の製造方法]

本実施形態に係る酸化物焼結体の製造方法の 1 つは、実施形態 1 に係る酸化物焼結体の製造方法であって、亜鉛酸化物粉末とタングステン酸化物粉末との 1 次混合物を調製する工程と、1 次混合物を熱処理することにより仮焼粉末を形成する工程と、仮焼粉末を含む原料粉末の 2 次混合物を調製する工程と、2 次混合物を成形することにより成形体を形成する工程と、成形体を焼結することにより酸化物焼結体を形成する工程とを含む。仮焼粉末を形成する工程は、酸素含有雰囲気下、550℃以上1200℃未満の温度で1次混合物を熱処理することにより、仮焼粉末としてZnとWとを含む複酸化物の粉末を形成することを含む。

[0074] 上記の製造方法によれば、仮焼粉末を形成する工程において、亜鉛酸化物粉末とタングステン酸化物粉末との 1 次混合物を、酸素含有雰囲気下、550℃以上1200℃未満の温度で熱処理することにより、仮焼粉末としてZnとWとを含む複酸化物粉末を形成することを含むため、機械的強度および熱伝導率の高い、スパッタターゲットとして好適に用いることのできる酸化物焼結体を得ることができる。また、上記の製造方法によれば、比較的低い焼結温度でも見かけ密度が高い酸化物焼結体を得ることができる。複酸化物としては、酸素が欠損していたり、金属が置換していたりしていても構わない。

[0075] 熱処理の温度が550℃未満の場合は、ZnとWとを含む複酸化物粉末が得られず、1200℃以上の場合、ZnとWとを含む複酸化物粉末が分解、飛散してしまうか、複酸化物粉末の粒径が大きくなりすぎて使用に適さなくなる傾向にある。

[0076] また、上記熱処理によって仮焼粉末としてのZnとWとを含む複酸化物粉末を形成することにより、得られる酸化物焼結体を含むスパッタターゲットを用いて形成された酸化物半導体膜をチャネル層として含む半導体デバイスにおいて、より効果的に電界効果移動度および信頼性を高くすることができる。

[0077] Zn と W とを含む複酸化物は、 $ZnWO_4$ 型結晶相を含むことが好ましい。これにより、酸化物焼結体の見かけ密度および機械的強度をより効果的に高めることができる。 $ZnWO_4$ 型結晶相は、空間群 $P12/c1(13)$ にて表される結晶構造を有し、JCPDSカードの01-088-0251に規定される結晶構造を有するタングステン酸亜鉛化合物結晶相である。当該結晶系を示す限り、酸素が欠損していたり、金属が固溶していたりして、格子定数に変化していても構わない。 $ZnWO_4$ 型結晶相は、X線回折測定により同定される。

[0078] また、本実施形態に係る酸化物焼結体の製造方法の他の1つは、実施形態1に係る酸化物焼結体の製造方法であって、インジウム酸化物粉末とタングステン酸化物粉末との1次混合物を調製する工程と、1次混合物を熱処理することにより仮焼粉末を形成する工程と、仮焼粉末を含む原料粉末の2次混合物を調製する工程と、2次混合物を成形することにより成形体を形成する工程と、成形体を焼結することにより酸化物焼結体を形成する工程とを含む。仮焼粉末を形成する工程は、酸素含有雰囲気下、 700°C 以上 1400°C 未満の温度で1次混合物を熱処理することにより、仮焼粉末として In と W とを含む複酸化物の粉末を形成することを含む。

[0079] 上記の製造方法によれば、仮焼粉末を形成する工程において、インジウム酸化物粉末とタングステン酸化物粉末との1次混合物を、酸素含有雰囲気下、 700°C 以上 1400°C 未満の温度で熱処理することにより、仮焼粉末として In と W とを含む複酸化物粉末を形成することを含むため、機械的強度および熱伝導率の高い、スパッタターゲットとして好適に用いることのできる酸化物焼結体を得ることができる。また、上記の製造方法によれば、比較的低い焼結温度でも見かけ密度が高い酸化物焼結体を得ることができる。複酸化物としては、酸素が欠損していたり、金属が置換していたりしていても構わない。

[0080] 熱処理の温度が 700°C 未満の場合は、 In と W とを含む複酸化物粉末が得られず、 1400°C 以上の場合、 In と W とを含む複酸化物粉末が分解、

飛散してしまうか、複酸化物粉末の粒径が大きくなりすぎて使用に適さなくなる傾向にある。

[0081] また、上記熱処理によって仮焼粉末としての In と W とを含む複酸化物粉末を形成することにより、得られる酸化物焼結体を含むスパッタターゲットを用いて形成された酸化物半導体膜をチャネル層として含む半導体デバイスにおいて、より効果的に電界効果移動度および信頼性を高くすることができる。

[0082] In と W とを含む複酸化物は、 $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ 型結晶相を含むことが好ましい。これにより、酸化物焼結体の見かけ密度および機械的強度をより効果的に高めることができる。 $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ 結晶相は、三方晶系の結晶構造を有し、JCPDSカードの01-074-1410に規定される結晶構造を有するタングステン酸インジウム化合物結晶相である。当該結晶系を示す限り、酸素が欠損していたり、金属が固溶していたりして、格子定数が変化していても構わない。なお、特開2004-091265号公報で開示されているタングステン酸インジウム化合物結晶相は、 InW_3O_9 結晶相であり、六方晶系の結晶構造を有し、JCPDSカードの33-627に規定される結晶構造を有するため、 $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ 結晶相とは結晶構造が異なる。 $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ 型結晶相は、X線回折測定により同定される。

[0083] W は、インジウム酸化物の焼結を阻害し、ひいては酸化物焼結体の高い見かけ密度の達成を阻害することが知られている。しかしながら、本発明の製造方法によれば、 In と W とを含む複酸化物の粉末、および／または Zn と W とを含む複酸化物の粉末、および／または In と Zn とを含む複酸化物の粉末を用いることにより、高い見かけ密度を有する酸化物焼結体を低い焼結温度にて得ることが可能である。また、得られた酸化物焼結体は高い熱伝導率を有している。

[0084] In 、 W および Zn を含む酸化物焼結体の見かけ密度を高めるためには、融点の低い Zn と W とを含む複酸化物を焼結時に存在させることが有効である。このためには、焼結時にタングステン酸化物と亜鉛酸化物の接触点を増

やして、ZnとWとを含む複酸化物を形成することが好ましい。したがって、低い焼結温度でも高い見かけ密度を得る観点から、あるいはさらに高い機械的強度を得る観点からも、予め合成したZnとWとを含む複酸化物の粉末を製造工程に用いる方法や、予め合成したInとWとを含む複酸化物の粉末を用いることでZnとの接触点を増やす方法を用いることが好ましい。これらの方法は単独で用いてもよいし、組み合わせて用いてもよい。たとえば、予め合成したZnとWとを含む複酸化物の粉末を製造工程に用いる方法と、予め合成したインジウムとタングステンとを含む複酸化物の粉末を用いる方法とを併用してもよい。低い焼結温度で高い見かけ密度と高い熱伝導率および高い機械的強度を実現できる観点から、予め合成したZnとWとを含む複酸化物の粉末を製造工程に用いる方法を少なくとも用いることがより好ましい。

[0085] 酸化物焼結体の製造に用いられるタングステン酸化物粉末は、 WO_3 結晶相、 WO_2 結晶相、および $WO_{2.72}$ 結晶相からなる群より選ばれる少なくとも1種の結晶相を含むことが好ましい。これにより、酸化物焼結体の見かけ密度および機械的強度をより効果的に高めることができるとともに、電界効果移動度および信頼性を高めるうえでも有利となる。

[0086] またタングステン酸化物粉末は、メジアン粒径 d_{50} が $0.1\ \mu m$ 以上 $4\ \mu m$ 以下であることが好ましく、 $0.2\ \mu m$ 以上 $2\ \mu m$ 以下であることがより好ましく、 $0.3\ \mu m$ 以上 $1.5\ \mu m$ 以下であることがさらに好ましい。これにより、酸化物焼結体の見かけ密度および機械的強度をより効果的に高めることができる。メジアン粒径 d_{50} は、BET比表面積測定により求められる。メジアン粒径 d_{50} が $0.1\ \mu m$ より小さい場合、粉末のハンドリングが困難で、亜鉛酸化物粉末とタングステン酸化物粉末、もしくはインジウム酸化物粉末とタングステン酸化物粉末を均一に混合することが難しい傾向にある。

[0087] メジアン粒径 d_{50} が $4\ \mu m$ より大きい場合、亜鉛酸化物粉末と混合した後、酸素含有雰囲気下で $550^\circ C$ 以上 $1200^\circ C$ 未満の温度にて熱処理して

得られるZnとWとを含む複酸化物粉末の粒径も大きくなってしまい、酸化物焼結体の見かけ密度および機械的強度を高くすることが難しい傾向にある。また、同様にインジウム酸化物粉末と混合した後、酸素含有雰囲気下で700℃以上1400℃未満の温度にて熱処理して得られるInとWとを含む複酸化物粉末の粒径も大きくなってしまい、酸化物焼結体の見かけ密度および機械的強度を高くすることが難しい傾向にある。

[0088] 本実施形態に係る酸化物焼結体の製造方法は、特に制限はないが、効率よく実施形態1の酸化物焼結体を形成する観点から、たとえば、以下の工程を含む。

[0089] (1) 原料粉末を準備する工程

酸化物焼結体の原料粉末として、インジウム酸化物粉末（たとえば In_2O_3 粉末）、タングステン酸化物粉末（たとえば WO_3 粉末、 $\text{WO}_{2.72}$ 粉末、 WO_2 粉末）、亜鉛酸化物粉末（たとえば ZnO 粉末）等、酸化物焼結体を構成する金属元素の酸化物粉末を準備する。タングステン酸化物粉末としては WO_3 粉末だけでなく、 $\text{WO}_{2.72}$ 粉末、 WO_2 粉末のような WO_3 粉末に比べて酸素が欠損した化学組成を有する粉末を原料として用いることが、半導体デバイスの電界効果移動度および信頼性を高める観点から好ましい。かかる観点から、 $\text{WO}_{2.72}$ 粉末および WO_2 粉末の少なくとも1つをタングステン酸化物粉末の少なくとも一部として用いることがより好ましい。原料粉末の純度は、酸化物焼結体への意図しない金属元素およびSiの混入を防止し、安定した物性を得る観点から、99.9質量%以上の高純度であることが好ましい。

[0090] 上述のように、タングステン酸化物粉末のメジアン粒径 d_{50} は、0.1 μm 以上4 μm 以下であることが、酸化物焼結体の見かけ密度および機械的強度を高くする観点から、好ましい。

[0091] (2) 1次混合物を調製する工程

(2-1) 亜鉛酸化物粉末とタングステン酸化物粉末との1次混合物を調製する工程

上記原料粉末の内、亜鉛酸化物粉末とタングステン酸化物粉末とを混合（

または粉碎混合)する。このとき、酸化物焼結体の結晶相として $ZnWO_4$ 型結晶相を得たい場合は、タングステン酸化物粉末と亜鉛酸化物粉末とをモル比で1 : 1の割合で、 $Zn_2W_3O_8$ 型結晶相を得たい場合は、タングステン酸化物粉末と亜鉛酸化物粉末とをモル比で3 : 2の割合で混合する。上述のように、酸化物焼結体の見かけ密度および機械的強度をより効果的に高める観点、ならびに半導体デバイスの電界効果移動度および信頼性を高める観点からは、酸化物焼結体は、 $ZnWO_4$ 型相を含むことが好ましい。タングステン酸化物粉末と亜鉛酸化物粉末とを混合する方法に特に制限はなく、乾式および湿式のいずれの方式であってもよく、具体的には、ボールミル、遊星ボールミル、ビーズミル等を用いて粉碎混合される。このようにして、原料粉末の1次混合物が得られる。湿式の粉碎混合方式を用いて得られた混合物の乾燥には、自然乾燥やスプレードライヤのような乾燥方法を用いることができる。

[0092] (2-2) インジウム酸化物粉末とタングステン酸化物粉末との1次混合物を調製する工程

上記原料粉末の内、インジウム酸化物粉末とタングステン酸化物粉末とを混合(または粉碎混合)する。このとき、酸化物焼結体の結晶相として In_6WO_{12} 型結晶相を得たい場合は、タングステン酸化物粉末とインジウム酸化物粉末とをモル比で1 : 3の割合で混合する。タングステン酸化物粉末とインジウム酸化物粉末とを混合する方法に特に制限はなく、乾式および湿式のいずれの方式であってもよく、具体的には、ボールミル、遊星ボールミル、ビーズミル等を用いて粉碎混合される。このようにして、原料粉末の1次混合物が得られる。湿式の粉碎混合方式を用いて得られた混合物の乾燥には、自然乾燥やスプレードライヤのような乾燥方法を用いることができる。

[0093] (3) 仮焼粉末を形成する工程

(3-1) タングステン酸亜鉛酸化物の仮焼粉末を形成する工程

得られた1次混合物を熱処理(仮焼)して、仮焼粉末(Zn と W とを含む複酸化物粉末)を形成する。1次混合物の仮焼温度は、仮焼物の粒径が大き

くなりすぎて焼結体の見かけ密度が低下することがないように1200℃未満であることが好ましく、仮焼生成物としてZnとWとを含む複酸化物粉末を得るために、また、 $ZnWO_4$ 型結晶相を得るためには550℃以上であることが好ましい。より好ましくは550℃以上1000℃未満であり、さらに好ましくは550℃以上900℃以下である。仮焼温度は結晶相が形成される温度である限り、仮焼粉の粒径をなるべく小さくできる点から低い方が好ましい。このようにして、 $ZnWO_4$ 型結晶相を含む仮焼粉末を得ることができる。仮焼雰囲気は、酸素を含む雰囲気であればよいが、大気圧もしくは大気よりも圧力の高い空気雰囲気、または大気圧もしくは大気よりも圧力の高い酸素を25体積%以上含む酸素-窒素混合雰囲気が好ましい。生産性が高いことから、大気圧またはその近傍下での空気雰囲気がより好ましい。

[0094] (3-2) タングステン酸インジウム酸化物の仮焼粉末を形成する工程

得られた1次混合物を熱処理（仮焼）して、仮焼粉末（InとWとを含む複酸化物粉末）を形成する。1次混合物の仮焼温度は、仮焼物の粒径が大きくなりすぎて焼結体の見かけ密度または機械的強度が低下することがないように1400℃未満であることが好ましく、仮焼生成物としてInとWとを含む複酸化物粉末を得るために、また、 In_6WO_{12} 型結晶相を得るためには700℃以上であることが好ましい。より好ましくは800℃以上1300℃未満である。仮焼温度は結晶相が形成される温度である限り、仮焼粉の粒径をなるべく小さくできる点から低い方が好ましい。このようにして、 In_6WO_{12} 型結晶相を含む仮焼粉末を得ることができる。仮焼雰囲気は、酸素を含む雰囲気であればよいが、大気圧もしくは大気よりも圧力の高い空気雰囲気、または大気圧もしくは大気よりも圧力の高い酸素を25体積%以上含む酸素-窒素混合雰囲気が好ましい。生産性が高いことから、大気圧またはその近傍下での空気雰囲気がより好ましい。

[0095] (4) 仮焼粉末を含む原料粉末の2次混合物を調製する工程

次に、得られた仮焼粉末と、上記原料粉末の内の残りの粉末〔インジウム酸化物粉末（たとえば In_2O_3 粉末）または亜鉛酸化物粉末（例えばZnO粉

末)] とを、1 次混合物の調製と同様にして、混合（または粉碎混合）する。このようにして、原料粉末の2 次混合物が得られる。タングステン酸化物は、上記仮焼工程により複酸化物として存在していることが好ましい。

[0096] (5) 2 次混合物を成形することにより成形体を形成する工程

次に、得られた2 次混合物を成形する。2 次混合物を成形する方法に特に制限はないが、酸化物焼結体の見かけ密度を高くする点から、一軸プレス法、C I P（冷間静水圧処理）法、キャスティング法等が好ましい。

[0097] (6) 成形体を焼結することにより酸化物焼結体を形成する工程

次に、得られた成形体を焼結して、酸化物焼結体を形成する。この際、生産性の面からホットプレス焼結法は用いないことが好ましい。成形体の焼結温度に特に制限はないが、形成される酸化物焼結体の見かけ密度を $6.4 \text{ g} / \text{cm}^3$ より大きくするとともに機械的強度を高くするために、 900°C 以上で、 1200°C より低いことが好ましい。焼結雰囲気にも特に制限はないが、酸化物焼結体の構成結晶の粒径が大きくなることを防いでクラックの発生を防止する観点から、大気圧またはその近傍下での空気雰囲気が好ましい。

[0098] [実施形態3：スパッタターゲット]

本実施形態に係るスパッタターゲットは、実施形態1の酸化物焼結体を含む。したがって、本実施形態に係るスパッタターゲットは、電界効果移動度が高く、信頼性も高い半導体デバイスの酸化物半導体膜をスパッタ法で形成するために好適に用いることができる。

[0099] 本実施形態に係るスパッタターゲットは、電界効果移動度および信頼性の高い半導体デバイスの酸化物半導体膜をスパッタ法で形成するために好適に用いられるものとするために、実施形態1の酸化物焼結体を含むことが好ましく、実施形態1の酸化物焼結体からなることがより好ましい。

[0100] [実施形態4：半導体デバイスおよびその製造方法]

図1 A 及び図1 B を参照して、本実施形態に係る半導体デバイス10は、実施形態1の酸化物焼結体を用いて形成される、または実施形態3のスパッタターゲット用いてスパッタ法により形成した酸化物半導体膜14を含む。

かかる酸化物半導体膜 14 を含むため、本実施形態に係る半導体デバイスは、電界効果移動度が高く、信頼性も高いという特性を有することができる。

[0101] 本実施形態に係る半導体デバイス 10 は、特に限定はされないが、たとえば、高い電界効果移動度と高い信頼性を有することから、TFT（薄膜トランジスタ）であることが好ましい。TFT が有する酸化物半導体膜 14 は、高い電界効果移動度と高い信頼性を有することから、チャネル層であることが好ましい。

[0102] 本実施形態に係る半導体デバイス 10 において、酸化物半導体膜 14 の W 含有率は、好ましくは 0.5 原子%より大きく 5.0 原子%以下であり、酸化物半導体膜 14 の Zn 含有率は、好ましくは 1 原子%以上 50 原子%未満であり、かつ酸化物半導体膜 14 の Zn/W 比は、好ましくは 1.0 より大きく 100 より小さい。これにより、半導体デバイス 10 の電界効果移動度および信頼性を高めることができる。

[0103] 電界効果移動度および信頼性を高める観点から、酸化物半導体膜 14 の W 含有率は、より好ましくは 0.6 原子%以上 3 原子%以下であり、さらに好ましくは 2 原子%以下である。酸化物半導体膜 14 の W 含有率が 0.5 原子%以下の場合、かかる酸化物半導体膜 14 をチャネル層として含む半導体デバイスにおいて、信頼性が低くなってしまう。酸化物半導体膜 14 の W 含有率が 5 原子%を超える場合、かかる酸化物半導体膜をチャネル層として含む半導体デバイスにおいて、電界効果移動度が低くなってしまう。

[0104] 酸化物半導体膜 14 の Zn 含有率が 1 原子%以上 50 原子%未満であり、かつ酸化物半導体膜 14 の Zn/W 比が 1.0 より大きく 100 より小さい場合、かかる酸化物半導体膜 14 をチャネル層として含む半導体デバイスにおいて、電界効果移動度を高くすることができるとともに、信頼性を高くすることができる。

[0105] 電界効果移動度および信頼性を高める観点から、酸化物半導体膜 14 の Zn 含有率は、より好ましくは 3 原子%より大きく 40 原子%以下であり、さらに好ましくは 5 原子%以上で 20 原子%より小さい。

- [0106] 酸化物半導体膜 14 の Zn 含有率が 1 原子%より小さい場合、かかる酸化物半導体膜 14 をチャネル層として含む半導体デバイスにおいて、信頼性が低くなってしまふ。酸化物半導体膜 14 の Zn 含有率が 50 原子%以上である場合、かかる酸化物半導体膜 14 をチャネル層として含む半導体デバイスにおいて、電界効果移動度が低くなってしまふ。
- [0107] 酸化物半導体膜 14 における Zn/W 比が 1.0 以下の場合、かかる酸化物半導体膜 14 をチャネル層として含む半導体デバイスにおいて、信頼性が低くなってしまふ。Zn/W 比は、より好ましくは 3.0 以上であり、さらに好ましくは 5.0 以上である。酸化物半導体膜 14 における Zn/W 比が 100 以上の場合、かかる酸化物半導体膜 14 をチャネル層として含む半導体デバイスにおいて、電界効果移動度が低くなってしまふ。Zn/W 比は、より好ましくは 20 より小さい。
- [0108] 酸化物半導体膜 14 の化学組成、すなわち、各種元素の含有率は、RBS（ラザフォード後方散乱分析）により測定される。この測定結果に基づいて、W 含有率、Zn 含有率および Zn/W 比が算出される。RBS での分析を実施できない場合は、TEM-EDX（エネルギー分散型ケイ光 X 線分析計を付帯する透過型電子顕微鏡）により測定される。化学組成測定の正確性から、RBS での測定が望ましい。TEM-EDX を用いる場合はまず、検量線作成用の試料として、In、W、Zn および O からなり、測定対象の酸化物半導体膜に近い組成を有し、かつ、RBS での分析を実施可能な酸化物半導体膜を少なくとも 3 個以上用意する。次いで、これらの試料について、RBS によって In、W および Zn の含有量を測定するとともに、TEM-EDX によって In、W および Zn の含有量を測定する。これらの測定値から、TEM-EDX による In、W および Zn の含有量の測定値と、RBS による In、W および Zn の含有量の測定値との関係を示す検量線を作成する。そして、測定対象の酸化物半導体膜について、TEM-EDX によって In、W および Zn の含有量を測定した後、この測定値を、上記検量線に基づき RBS による In、W および Zn の含有量の測定値に変換する。この変換

された値が、測定対象の酸化物半導体膜についての I_n 、 W および Z_n の含有量である。

[0109] 酸化物半導体 14 は、ジルコニウム (Zr) をさらに含有していてもよい。その含有量は、たとえば $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である。 Zr は、酸化物焼結体の製造工程にて混入し得る元素であり、この酸化物焼結体を原料として成膜される酸化物半導体膜 14 にも混入され得るが、 Zr の存在は、高い電界効果移動度と高い信頼性を阻害するものではない。ジルコニウムの存在およびその含有量は、二次イオン質量分析計にて確認することができる。

[0110] ここで半導体デバイスの信頼性について説明する。一般的に酸化物半導体は、半導体デバイスの製造時においてスパッタリング電力を変化させることにより、半導体デバイスの信頼性が変化する。スパッタリング電力を増加させることにより、半導体デバイスの信頼性が向上する。信頼性を高くできる理由は明らかではないが、得られる酸化物半導体膜の膜密度が向上し、半導体デバイスの信頼性に影響を及ぼすキャリアの捕獲準位密度が減少することなどが考えられる。

[0111] 酸化物半導体膜 14 は、ナノ結晶酸化物およびアモルファス酸化物の少なくともいずれか 1 つで構成されることが、これをチャネル層として含む半導体デバイス（たとえば TFT）において、電界効果移動度が高く、かつ信頼性も高くすることができる点から好ましい。

[0112] 本明細書において「ナノ結晶酸化物」とは、以下の条件に従う X 線回折測定によっても、結晶に起因するピークが観測されずにハローと呼ばれる低角度側に現れるブロードなピークのみが観測され、かつ、透過電子顕微鏡を用い、以下の条件に従って微細領域の透過電子線回折測定を実施した場合、リング状のパターンが観察される酸化物をいう。リング状のパターンとは、スポットが集合してリング状のパターンを形成している場合を含む。

[0113] また、本明細書において「アモルファス酸化物」とは、以下の条件に従う X 線回折測定によっても、結晶に起因するピークが観測されずにハローと呼

ばれる低角度側に現れるブロードなピークのみが観測され、かつ、透過電子顕微鏡を用い、以下の条件に従って微細領域の透過電子線回折測定を実施しても、やはりハローと呼ばれる不明瞭なパターンが観察される酸化物をいう。

[0114] (X線回折測定条件)

測定方法：I n - p l a n e法（スリットコリメーション法）、

X線発生部：対陰極C u、出力5 0 k V 3 0 0 m A、

検出部：シンチレーションカウンタ、

入射部：スリットコリメーション、

ソーラースリット：入射側 縦発散角0. 4 8 °、

受光側 縦発散角0. 4 1 °、

スリット：入射側 S 1 = 1 m m * 1 0 m m、

受光側 S 2 = 0. 2 m m * 1 0 m m、

走査条件：走査軸 2θ χ / ϕ 、

走査モード：ステップ測定、走査範囲 1 0 ~ 8 0 °、ステップ幅0. 1

°、

ステップ時間 8 s e c. 。

[0115] (透過電子線回折測定条件)

測定方法：極微電子線回折法、

加速電圧：2 0 0 k V、

ビーム径：測定対象である酸化物半導体膜の膜厚と同じか、または同等。

[0116] 酸化物半導体膜1 4 がナノ結晶酸化物で構成される場合、上記の条件に従って微細領域の透過電子線回折測定を行うと、上述のようにリング状のパターンが観察され、スポット状のパターンは観察されない。これに対して、たとえば特許第5 1 7 2 9 1 8 号に開示されるような酸化物半導体膜は、当該膜の表面に対して垂直な方向に沿うようにc 軸配向した結晶を含んでおり、このように微細領域中のナノ結晶がある方向に配向している場合には、スポット状のパターンが観察される。酸化物半導体膜1 4 がナノ結晶酸化物で構

成される場合、当該ナノ結晶は、少なくとも膜面内に垂直な面（膜断面）の観察を行った際に、当該膜の表面に対して結晶が配向していない無配向であってランダムな配向性を有している。つまり、膜厚方向に対して結晶軸が配向していない。

[0117] 酸化物半導体膜 14 は、ナノ結晶酸化物またはアモルファス酸化物で構成されるため、これをチャネル層として含む半導体デバイスにおいて、高い電界効果移動度を達成することが可能である。電界効果移動度を高めるうえで、酸化物半導体膜 14 は、より好ましくはアモルファス酸化物で構成される。酸化物半導体膜 14 の膜厚は、たとえば 2 nm 以上 60 nm 以下である。

[0118] 本実施形態の半導体デバイスにおいて酸化物半導体膜 14 は、電気抵抗率が好ましくは $10^{-1} \Omega \text{ cm}$ 以上である。これまでインジウム酸化物を用いた透明導電膜が多く検討されているが、これらの透明導電膜の用途では、電気抵抗率が $10^{-1} \Omega \text{ cm}$ より小さいことが求められている。一方、本実施形態の半導体デバイスが有する酸化物半導体膜は電気抵抗率が $10^{-1} \Omega \text{ cm}$ 以上であることが好ましく、これにより、半導体デバイスのチャネル層として好適に用いることができる。電気抵抗率が $10^{-1} \Omega \text{ cm}$ より小さい場合、半導体デバイスのチャネル層として用いることが困難である。

[0119] 酸化物半導体膜 14 は、スパッタ法により成膜する工程を含む製造方法によって得ることができる。スパッタ法の意味については上述のとおりである。酸化物半導体膜を形成する方法としては、スパッタ法のほか、パルスレーザー蒸着（PLD）法、加熱蒸着法などが提案されているが、スパッタ法を用いることが生産性の面から好ましい。

[0120] スパッタ法としては、マグネトロンスパッタリング法、対向ターゲット型マグネトロンスパッタリング法などを用いることができる。スパッタ時の雰囲気ガスとして、Ar ガス、Kr ガス、Xe ガスを用いることができ、これらのガスとともに酸素ガスを混合して用いることもできる。

[0121] また、酸化物半導体膜 14 は、スパッタ法による成膜後に加熱処理するか、またはスパッタ法により成膜を行いながら加熱処理することによって得る

こともできる。これにより、ナノ結晶酸化物またはアモルファス酸化物で構成される酸化物半導体膜が得られやすくなる。また、この方法により得られる酸化物半導体膜は、これをチャネル層として含む半導体デバイス（たとえばTFT）において、電界効果移動度および信頼性を高くするうえで有利である。

[0122] スパッタ法による成膜を行いながら実施する加熱処理は、当該成膜中に基板を加熱することによって実施できる。基板温度は、好ましくは100℃以上250℃以下である。加熱処理の時間は成膜時間に相当し、成膜時間は形成する酸化物半導体膜14の膜厚に依存するが、たとえば10秒～10分程度であることができる。

[0123] スパッタリング法による成膜後に実施する加熱処理も同様に、基板を加熱することによって実施できる。高い信頼性を得るために、スパッタ法による成膜の後に加熱処理を行うことが好ましい。この場合、酸化物半導体膜14を形成した直後に加熱処理を行ってもよいし、ソース電極、ドレイン電極、エッチストッパ層（ES層）、パシベーション層などを形成した後に加熱処理を行ってもよい。高い信頼性を得るために、エッチストッパ層を形成した後に加熱処理を行うことがより好ましい。

[0124] 酸化物半導体膜14を形成した後に加熱処理を行う場合において、基板温度は、好ましくは100℃以上500℃以下である。加熱処理の雰囲気は、大気中、窒素ガス中、窒素ガス－酸素ガス中、Arガス中、Ar－酸素ガス中、水蒸気含有大気中、水蒸気含有窒素中など、各種雰囲気であってよい。雰囲気圧力は、大気圧のほか、減圧条件下（たとえば0.1Pa未満）、加圧条件下（たとえば0.1Pa～9MPa）であることができるが、好ましくは大気圧である。加熱処理の時間は、たとえば3分～2時間程度であることができ、好ましくは10分～90分程度である。

[0125] 図1A、図1B、図2および図3は、本実施形態に係る半導体デバイス（TFT）のいくつかの例を示す概略図である。図1A及び図1Bに示される半導体デバイス10は、基板11と、基板11上に配置されたゲート電極1

2と、ゲート電極12上に絶縁層として配置されたゲート絶縁膜13と、ゲート絶縁膜13上にチャネル層として配置された酸化物半導体膜14と、酸化物半導体膜14上に互いに接触しないように配置されたソース電極15およびドレイン電極16と、を含む。

[0126] 図2に示される半導体デバイス20は、ゲート絶縁膜13および酸化物半導体膜14上に配置され、コンタクトホールを有するエッチストッパ層17と、エッチストッパ層17、ソース電極15およびドレイン電極16上に配置されるパシベーション膜18とをさらに含むこと以外は、図1A及び図1Bに示される半導体デバイス10と同様の構成を有する。図2に示される半導体デバイス20において、図1A及び図1Bに示される半導体デバイス10のように、パシベーション膜18を省略することもできる。図3に示される半導体デバイス30は、ゲート絶縁膜13、ソース電極15およびドレイン電極16上に配置されるパシベーション膜18をさらに含むこと以外は、図1A及び図1Bに示される半導体デバイス10と同様の構成を有する。

[0127] 本実施形態に係る半導体デバイスは、上記の酸化物半導体膜14を含み、かつ、この酸化物半導体膜14の少なくとも一部と接して配置される層であって、アモルファス層である層（以下、この層を「アモルファス隣接層」ともいう。）をさらに含むことが好ましい。アモルファス隣接層を含む半導体デバイスによれば、上述の加熱処理の温度が高い場合であっても酸化物半導体膜14がアモルファス酸化物で構成されている状態を維持できる場合、高い電界効果移動度を保持でき、かつ高い信頼性を実現できる。アモルファス隣接層としては、ゲート絶縁膜13、パシベーション層18、エッチストッパ層17が挙げられる。

[0128] アモルファス隣接層は、酸化物半導体膜14の下地（下層）として酸化物半導体膜14に接して形成される層であってもよいし、酸化物半導体膜14の上に接して形成される上層であってもよい。また、本実施形態に係る半導体デバイスは、隣接層を2層以上含むことができ、この場合、これらの隣接層は、酸化物半導体膜14の下層と上層とであることができる。

[0129] たとえば図 1 A 及び図 1 B に示される半導体デバイス 10 においては、ゲート絶縁膜 13 がアモルファス隣接層であってよい。図 2 に示される半導体デバイス 20 においては、ゲート絶縁膜 13 および／またはエッチストップ層 17 がアモルファス隣接層であってよい。図 3 に示される半導体デバイス 30 においては、ゲート絶縁膜 13 および／またはパシベーション膜 18 がアモルファス隣接層であってよい。

[0130] アモルファス隣接層は、シリコンおよびアルミニウムの少なくともいずれか 1 つを含む酸化物層であることが好ましい。アモルファス隣接層がシリコンおよびアルミニウムの少なくともいずれか 1 つを含む酸化物層であることは、半導体デバイスの電界効果移動度および信頼性を高くするうえで有利であり、とりわけ、上述の加熱処理の温度が高い場合であっても、高い電界効果移動度を維持できる半導体デバイスを提供するうえで有利である。また、アモルファス隣接層がシリコンおよびアルミニウムの少なくともいずれか 1 つを含む酸化物層であることは、OFF 電流の低減にも有利となり得る。シリコンおよびアルミニウムの少なくともいずれか 1 つを含む酸化物としては、特に制限されないが、酸化シリコン (SiO_x)、酸化アルミニウム (Al_mO_n) 等を挙げることができる。

[0131] 次に、本実施形態に係る半導体デバイスの製造方法について説明する。半導体デバイスの製造方法は、上記実施形態のスパッタターゲットを用意する工程と、該スパッタターゲットを用いてスパッタ法により上記酸化物半導体膜を形成する工程とを含む。まず、図 1 A 及び図 1 B に示される半導体デバイス 10 の製造方法について説明すると、この製造方法は、特に制限されないが、効率よく高特性の半導体デバイス 10 を製造する観点から、図 4 A ～ 図 4 D を参照して、基板 11 上にゲート電極 12 を形成する工程（図 4 A）と、ゲート電極 12 および基板 11 上に絶縁層としてゲート絶縁膜 13 を形成する工程（図 4 B）と、ゲート絶縁膜 13 上にチャネル層として酸化物半導体膜 14 を形成する工程（図 4 C）と、酸化物半導体膜 14 上にソース電極 15 およびドレイン電極 16 を互いに接触しないように形成する工程（図

4 D) と、を含むことが好ましい。

[0132] (1) ゲート電極を形成する工程

図4 Aを参照して、基板1 1上にゲート電極1 2を形成する。基板1 1は、特に制限されないが、透明性、価格安定性、および表面平滑性を高くする観点から、石英ガラス基板、無アルカリガラス基板、アルカリガラス基板等であることが好ましい。ゲート電極1 2は、特に制限されないが、耐酸化性が高くかつ電気抵抗が低い点から、Mo電極、Ti電極、W電極、Al電極、Cu電極等であることが好ましい。ゲート電極1 2の形成方法は、特に制限されないが、基板1 1の主面上に大面積で均一に形成できる点から、真空蒸着法、スパッタ法等であることが好ましい。図4 Aに示されるように、基板1 1の表面上に部分的にゲート電極1 2を形成する場合には、フォトリソを使ったエッチング法を用いることができる。

[0133] (2) ゲート絶縁膜を形成する工程

図4 Bを参照して、ゲート電極1 2および基板1 1上に絶縁層としてゲート絶縁膜1 3を形成する。ゲート絶縁膜1 3の形成方法は、特に制限はないが、大面積で均一に形成できる点および絶縁性を確保する点から、プラズマCVD（化学気相堆積）法等であることが好ましい。

[0134] ゲート絶縁膜1 3の材質は、特に制限されないが、絶縁性の観点からは、酸化シリコン（SiO_x）、窒化シリコン（SiN_y）等であることが好ましい。また、ゲート絶縁膜1 3を上述のアモルファス隣接層とする場合、酸化シリコン（SiO_x）、酸化アルミニウム（Al_mO_n）等のシリコンおよびアルミニウムの少なくともいずれか1つを含む酸化物であることが好ましい。

[0135] (3) 酸化物半導体膜を形成する工程

図4 Cを参照して、ゲート絶縁膜1 3上にチャネル層として酸化物半導体膜1 4を形成する。上述のように、酸化物半導体膜1 4は、スパッタ法により成膜する工程を含んで形成されることが好ましく、たとえばスパッタ法による成膜後に加熱処理するか、またはスパッタ法により成膜を行いながら加熱処理することによって形成されることが好ましい。スパッタ法の原料ター

ゲット（スパッタターゲット）としては、上記実施形態１の酸化物焼結体を用いる。

[0136] 高い信頼性を得るために、スパッタ法による成膜の後に加熱処理を行うことが好ましい。この場合、酸化物半導体膜１４を形成した直後に加熱処理を行ってもよいし、ソース電極１５、ドレイン電極１６、エッチストッパ層１７、パシベーション層１８などを形成した後に加熱処理を行ってもよい。高い信頼性を得るために、エッチストッパ層１７を形成した後に加熱処理を行うことがより好ましい。エッチストッパ層１７を形成した後に加熱処理を行う場合、この加熱処理は、ソース電極１５、ドレイン電極１６形成前であっても後であってもよいが、パシベーション層１８を形成する前であることが好ましい。

[0137] （４）ソース電極およびドレイン電極を形成する工程

図４Ｄを参照して、酸化物半導体膜１４上にソース電極１５およびドレイン電極１６を互いに接触しないように形成する。ソース電極１５およびドレイン電極１６は、特に制限はないが、耐酸化性が高く、電気抵抗が低く、かつ酸化物半導体膜１４との接触電気抵抗が低いことから、Mo電極、Ti電極、W電極、Al電極、Cu電極等であることが好ましい。ソース電極１５およびドレイン電極１６を形成する方法は、特に制限はないが、酸化物半導体膜１４が形成された基板１１の主面上に大面積で均一に形成できる点から、真空蒸着法、スパッタリング法等であることが好ましい。ソース電極１５およびドレイン電極１６を互いに接触しないように形成する方法は、特に制限はないが、大面積で均一なソース電極１５とドレイン電極１６のパターンを形成できる点から、フォトリソを使ったエッチング法による形成であることが好ましい。

[0138] 次に、図２に示される半導体デバイス２０の製造方法について説明すると、この製造方法は、コンタクトホール１７aを有するエッチストッパ層１７を形成する工程およびパシベーション膜１８を形成する工程をさらに含むこと以外は図１Ａおよび図１Ｂに示される半導体デバイス１０の製造方法と同

様であることができ、具体的には、図4A～図4Dおよび図5A～図5Dを参照して、基板11上にゲート電極12を形成する工程（図4A）と、ゲート電極12および基板11上に絶縁層としてゲート絶縁膜13を形成する工程（図4B）と、ゲート絶縁膜13上にチャネル層として酸化物半導体膜14を形成する工程（図4C）と、酸化物半導体膜14およびゲート絶縁膜13上にエッチストップ層17を形成する工程（図5A）と、エッチストップ層17にコンタクトホール17aを形成する工程（図5B）と、酸化物半導体膜14およびエッチストップ層17上にソース電極15およびドレイン電極16を互いに接触しないように形成する工程（図5C）と、エッチストップ層17、ソース電極15およびドレイン電極16上にパシベーション膜18を形成する工程（図5D）を含むことが好ましい。

[0139] エッチストップ層17の材質は、特に制限されないが、絶縁性の観点からは、酸化シリコン（ SiO_x ）、窒化シリコン（ SiN_y ）、酸化アルミニウム（ Al_mO_n ）等であることが好ましい。また、エッチストップ層17を上述のアモルファス隣接層とする場合、酸化シリコン（ SiO_x ）、酸化アルミニウム（ Al_mO_n ）等のシリコンおよびアルミニウムの少なくともいずれか1つを含む酸化物であることが好ましい。エッチストップ層17は、異なる材質からなる膜の組み合わせであってもよい。エッチストップ層17の形成方法は、特に制限はないが、大面積で均一に形成できる点および絶縁性を確保する点から、プラズマCVD（化学気相堆積）法、スパッタ法、真空蒸着法等であることが好ましい。

[0140] ソース電極15、ドレイン電極16は、酸化物半導体膜14に接触させる必要があることから、エッチストップ層17を酸化物半導体膜14上に形成した後、エッチストップ層17にコンタクトホール17aを形成する（図5B）。コンタクトホール17aの形成方法としては、ドライエッチングまたはウェットエッチングを挙げることができる。当該方法によりエッチストップ層17をエッチングしてコンタクトホール17aを形成することで、エッチング部において酸化物半導体膜14の表面を露出させる。

[0141] 図2に示される半導体デバイス20の製造方法においては、図1Aおよび図1Bに示される半導体デバイス10の製造方法と同様にして、酸化物半導体膜14およびエッチストップ層17上にソース電極15およびドレイン電極16を互いに接触しないように形成した後（図5C）、エッチストップ層17、ソース電極15およびドレイン電極16上にパシベーション膜18を形成する（図5D）。

[0142] パシベーション膜18の材質は、特に制限されないが、絶縁性の観点からは、酸化シリコン（ SiO_x ）、窒化シリコン（ SiN_y ）、酸化アルミニウム（ Al_mO_n ）等であることが好ましい。また、パシベーション膜18を上述のアモルファス隣接層とする場合、酸化シリコン（ SiO_x ）、酸化アルミニウム（ Al_mO_n ）等のシリコンおよびアルミニウムの少なくともいずれか1つを含む酸化物であることが好ましい。パシベーション膜18は、異なる材質からなる膜の組み合わせであってもよい。パシベーション膜18の形成方法は、特に制限はないが、大面積で均一に形成できる点および絶縁性を確保する点から、プラズマCVD（化学気相堆積）法、スパッタ法、真空蒸着法等であることが好ましい。

[0143] また、図3に示される半導体デバイス30のように、エッチストップ層17を形成することなくバックチャネルエッチ（BCE）構造を採用し、ゲート絶縁膜13、酸化物半導体膜14、ソース電極15およびドレイン電極16の上に、パシベーション膜18を直接形成してもよい。この場合におけるパシベーション膜18については、図2に示される半導体デバイス20が有するパシベーション膜18についての上の記述が引用される。

[0144] （5）その他の工程

最後に、通常は、加熱処理を施す。加熱処理は基板を加熱することによって実施できる。基板温度は、好ましくは100℃以上250℃以下である。加熱処理の雰囲気は、大気中、窒素ガス中、窒素ガス－酸素ガス中、Arガス中、Ar－酸素ガス中、水蒸気含有大気中、水蒸気含有窒素中など、各種雰囲気であってよい。好ましくは、窒素、Arガス中などの不活性雰囲気

ある。雰囲気圧力は、大気圧のほか、減圧条件下（たとえば0.1 Pa未満）、加圧条件下（たとえば0.1 Pa～9 MPa）であることができるが、好ましくは大気圧である。加熱処理の時間は、たとえば3分～2時間程度であることができ、好ましくは10分～90分程度である。

実施例

[0145] <実施例1～実施例20>

（1）酸化物焼結体の作製

（1-1）粉末原料の準備

表1に示す組成とメジアン粒径d50（表1において「W粒径」と表記した。）を有し、純度が99.99質量%のタングステン酸化物粉末（表1において「W」と表記した。）と、メジアン粒径d50が1.0 μmで純度が99.99質量%のZnO粉末（表1において「Z」と表記した。）と、メジアン粒径d50が1.0 μmで純度が99.99質量%のIn₂O₃粉末（表1において「I」と表記した。）と、を準備した。

[0146] （1-2）原料粉末の1次混合物の調製

まず、ボールミルに、準備した原料粉末の内、タングステン酸化物粉末とZnO粉末、またはタングステン酸化物粉末とインジウム酸化物粉末とを入れて、18時間粉碎混合することにより原料粉末の1次混合物を調製した。タングステン酸化物粉末とZnO粉末とのモル混合比率は、およそタングステン酸化物粉末：ZnO粉末＝1：1とした。タングステン酸化物粉末とインジウム酸化物粉末とのモル混合比率は、およそタングステン酸化物粉末：In₂O₃粉末＝1：3とした。粉碎混合の際、分散媒としてエタノールを用いた。得られた原料粉末の1次混合物は大気中で乾燥させた。

[0147] （1-3）1次混合物の熱処理による仮焼粉末の形成

次に、得られた原料粉末の1次混合物をアルミナ製坩堝に入れて、空気雰囲気中、表1に示す仮焼温度で8時間仮焼し、ZnWO₄型結晶相で構成された仮焼粉末またはIn₆WO₁₂型結晶相で構成された仮焼粉末を得た。表1に、得られた仮焼粉末を構成する結晶相の組成（種類）を示す。

[0148] (1-4) 仮焼粉末を含む原料粉末の2次混合物の調製

次に、得られた仮焼粉末を、準備した残りの原料粉末である In_2O_3 粉末または ZnO 粉末とともにポットへ投入し、さらに粉碎混合ボールミルに入れて12時間粉碎混合することにより原料粉末の2次混合物を調製した。これらの粉末の混合比は、混合物中のW、ZnおよびInのモル比が表1に示されるとおりとなるようにした。粉碎混合の際、分散媒としてエタノールを用いた。得られた混合粉末はスプレードライで乾燥させた。

[0149] (1-5) 2次混合物の成形による成形体の形成

次に、得られた2次混合物をプレスにより成形し、さらにCIPにより室温(5℃~30℃)の静水中、190MPaの圧力で加圧成形して、直径100mmで厚み約9mmの円板状の成形体を得た。

[0150] (1-6) 成形体の焼結による酸化物焼結体の形成

次に、得られた成形体を大気圧下、空気雰囲気中にて表1に示す焼結温度で8時間焼結して、タングステンおよび亜鉛が固溶したビックスバイト型結晶相(In_2O_3 型相)を含む第1結晶相を含有する酸化物焼結体を得た。タングステンおよび亜鉛が固溶しているとの判断は、X線回折の測定において、ピーク位置が、JCPDSカードの6-0416に規定されるピーク位置からずれていることの確認に基づいている。

[0151] (1-7) 酸化物焼結体の物性評価

[A] X線回折の測定

酸化物焼結体の一部からサンプルを採取して、粉末X線回折法による結晶解析を行い、ビックスバイト型結晶相と、 2θ の34.74degより大きく34.97degより小さい位置に現れる第1回折ピーク、および 2θ の31.77degより大きく32.00degより小さい位置に現れる第2回折ピークの存在の有無を確認した。X線回折の測定条件は以下のとおりとした。

[0152] (X線回折の測定条件)

$\theta-2\theta$ 法、

X線源：Cu K α 線、
X線管球電圧：45 kV、
X線管球電流：40 mA、
ステップ幅：0.03 deg、
ステップ時間：1秒／ステップ、
測定範囲2 θ ：10 deg～90 deg。

[0153] 実施例の酸化物焼結体はいずれもビックスバイト型結晶相、第1回折ピークおよび第2回折ピークを有していた。第1回折ピークの角度および第2回折ピークの角度を表2に示す。また、このX線回折の測定結果に基づき、上述の式に従ってI_aおよびI_bを測定し、I_a/I_bを算出した。結果を表2に示す。

[0154] [B] 第1結晶相が主成分であることの確認およびインジウム高含有型結晶相占有率の測定

酸化物焼結体の一部からサンプルを採取し、該サンプルの表面を研磨して平滑にした。次いで、SEM-EDX（エネルギー分散型ケイ光X線分析計を付帯する走査型二次電子顕微鏡）を用いて、サンプルの当該表面をSEM（走査型二次電子顕微鏡）で観察し、各結晶粒子の金属元素の組成比をEDX（エネルギー分散型ケイ光X線分析計）で分析した。そして、それらの結晶粒子の金属元素の組成比の傾向に基づいて、結晶粒子のグループ分けを行った。具体的には、Zn含有率〔In、WおよびZnの合計に対するZnの含有率（原子％）〕が後述するグループBよりも高い結晶粒子のグループAと、Zn含有率が非常に低いかまたはZnを含有せず、かつ、グループAに比べてIn含有率（In、WおよびZnの合計に対するInの含有率（原子％））が高い結晶粒子のグループB（インジウム高含有型結晶相）とに分けた。グループBの結晶粒が第1結晶相であると判断した。

[0155] 酸化物焼結体における「インジウム高含有型結晶相占有率」は、酸化物焼結体の上記測定表面に占めるインジウム高含有型結晶相（グループB）の面積の割合（百分率）として定義される。実施例の酸化物焼結体はいずれもイ

ンジウム高含有型結晶相占有率が50%以上であり、第1結晶相が主成分であった。

[0156] [C] 第2結晶相の存在確認、ならびにこれを構成する結晶粒子の平均長軸径および平均アスペクト比の測定

上述の[B] 第1結晶相が主成分であることの確認およびインジウム高含有型結晶相占有率の測定において、グループAに分けられた結晶相を第2結晶相と判断した。またこの表面分析でのSEM観察において500倍の反射電子像を測定し、第1結晶相に分類されるグループBに比して濃いグレーに観察される第2結晶相を構成する結晶粒子について、上述の方法にしたがって平均長軸径および平均アスペクト比を測定した。結果を表2に示す。

[0157] [D] タングステン酸亜鉛化合物結晶相、タングステン酸インジウム化合物結晶相、六方晶ウルツ型結晶相および $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ の存在確認

上述の[A] X線回折の測定において、併せて、タングステン酸亜鉛化合物結晶相、タングステン酸インジウム化合物結晶相、六方晶ウルツ型結晶相および $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ の存在の有無を確認した。いずれの実施例・比較例においても、タングステン酸インジウム化合物結晶相の存在は認められなかった。

[0158] 表2の「結晶相」の欄に、酸化物焼結体に存在する結晶相をまとめた。結晶相に関し、表中の略称は次の結晶相を意味する。なお、表2の「結晶相」の欄には、上記のX線回折の測定によって同定することができたものを示しており、酸化物焼結体が「結晶相」の欄に記載されているもののみで構成されていることを意味するものではない。

[0159] I : ピックスバイト型結晶相 (第1結晶相)、
Z : 六方晶ウルツ型結晶相 (第2結晶相)、
ZW : タングステン酸亜鉛化合物結晶相 (第2結晶相)、
IZ : $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ (第2結晶相)。

[0160] [E] 酸化物焼結体中のIn、ZnおよびWの含有量の測定
得られた酸化物焼結体中のIn、ZnおよびWの含有量は、ICP質量分

析法により測定した。これらの含有量に基づいて、酸化物焼結体のW含有率（原子％）、Zn含有率（原子％）、およびZn/W比（原子数比）をそれぞれ求めた。結果を表2に示す。

[0161] 〔F〕酸化物焼結体の見かけ密度の測定

得られた酸化物焼結体の見かけ密度はアルキメデス法により求めた。

[0162] 〔G〕酸化物焼結体の引張強度の測定

JIS R 1606：1995により規定される方法にしたがって、引張試験を行った。試験は室温（25℃）にて行った。表2に、比較例1の引張強度を1とした場合の各実施例および比較例の引張強度比を示す。

[0163] 〔H〕酸化物焼結体の熱伝導率の測定

JIS R 1611：2010に規定される方法にしたがって、熱拡散率、比熱容量および熱伝導率を測定した。表2に、比較例1の熱伝導率を1とした場合の各実施例および比較例の熱伝導率比を示す。

[0164] ＜比較例1～比較例2＞

原料粉末であるタングステン酸化物粉末、ZnO粉末および In_2O_3 粉末の混合比が表1に示されるとおりとなるようにしたこと、ならびに、仮焼粉末を形成することなく、これらの原料粉末を一度に混合し表1に示される温度で焼結したこと以外は実施例と同じ方法で酸化物焼結体を作製し、物性評価を行った。比較例の酸化物焼結体はいずれも第1結晶相を有していたが、第2結晶相を構成する粒子は、平均長軸径が $3\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であったが、平均アスペクト比が4以上50以下の粒子ではなかった。比較例2の酸化物焼結体については、第2結晶相がインジウム高含有型結晶相に分散しておらず、お互いに接触した形であり、第2結晶相の粒子形状を特定することができなかったため、平均長軸径および平均アスペクト比を測定することはできなかった。いずれの比較例においても、見かけ密度を高めるためには焼結温度は、実施例に比較して高くする必要があった。焼結温度を 1160°C としたこと以外は比較例1、比較例2と同様にして酸化物焼結体を作製したところ、これらの酸化物焼結体の見かけ密度はいずれも $6.3\text{g}/\text{cm}^3$ であ

った。

[0165] (1-8) スパッタターゲットの作製

得られた酸化物焼結体を、直径3インチ（76.2mm）×厚さ6mmに加工した後、銅のバックングプレートにインジウム金属を用いて貼り付けた。

[0166] [表1]

【表1】

	原料粉末					仮焼 温度 ℃	仮焼 複酸化物 種類	焼結 温度 ℃
	モル混合比			W 組成	W 粒径 μm			
	W (%)	Z (%)	I (%)					
実施例 1	1.18	3.50	95.32	WO _{2.72}	2.2	850	In ₆ WO ₁₂	1160
実施例 2	1.81	19.78	78.41	WO ₂	2.5	850	In ₆ WO ₁₂	1160
実施例 3	1.81	19.78	78.41	WO ₂	2.5	850	In ₆ WO ₁₂	1160
実施例 4	1.58	41.89	56.53	WO ₃	1.2	850	In ₆ WO ₁₂	1160
実施例 5	1.58	41.89	56.53	WO ₃	1.2	850	In ₆ WO ₁₂	1160
実施例 6	1.45	53.72	44.83	WO ₂	1.1	850	In ₆ WO ₁₂	1160
実施例 7	2.16	53.53	44.31	WO _{2.72}	0.9	850	In ₆ WO ₁₂	1160
実施例 8	2.87	53.34	43.79	WO ₃	1.1	850	In ₆ WO ₁₂	1160
実施例 9	4.26	52.97	42.77	WO _{2.72}	1.1	850	In ₆ WO ₁₂	1160
実施例 10	6.71	57.41	35.88	WO ₂	0.9	850	In ₆ WO ₁₂	1160
実施例 11	1.02	31.43	67.55	WO ₃	0.8	650	ZnWO ₄	1150
実施例 12	1.90	10.89	87.21	WO _{2.72}	2.4	650	ZnWO ₄	1150
実施例 13	1.68	32.32	66.00	WO ₂	1.2	650	ZnWO ₄	1150
実施例 14	1.68	32.32	66.00	WO ₂	1.2	650	ZnWO ₄	1150
実施例 15	1.58	41.89	56.53	WO ₃	1.4	650	ZnWO ₄	1150
実施例 16	1.58	41.89	56.53	WO ₃	1.4	650	ZnWO ₄	1150
実施例 17	2.25	47.87	49.88	WO ₂	0.9	650	ZnWO ₄	1150
実施例 18	3.30	31.06	65.64	WO _{2.72}	0.8	650	ZnWO ₄	1150
実施例 19	4.91	31.81	63.28	WO ₃	2.6	650	ZnWO ₄	1150
実施例 20	8.03	31.32	60.65	WO ₂	3.0	650	ZnWO ₄	1150
比較例 1	1.56	40.89	57.59	WO ₃	4.0	—	—	1200
比較例 2	1.56	71.55	26.93	WO ₃	4.0	—	—	1200

[0167]

[表2]

【表2】

	酸化物焼結体											ターゲット	
	第1回折 ピーク 2θ deg	第2回折 ピーク 2θ deg	Ia/Ib	平均 長軸径 μm	平均 アスペクト比	同定できた 結晶相	W 含有率 (原子%)	Zn 含有率 (原子%)	Zn/W 比 (原子数比)	見かけ 密度 (g/cm³)	引張強度	熱伝導率	割れ電力 (W)
実施例 1	34.76	31.98	0.3	6	7	I	0.6	2.4	4.0	6.9	1.1	1.1	650
実施例 2	34.80	31.97	1.6	20	23	I	1.1	11	10.0	6.8	1.2	1.2	700
実施例 3	34.85	31.92	1.5	26	30	I	1.1	26	23.6	6.7	1.3	1.2	700
実施例 4	34.85	31.92	1.5	26	30	I	1.1	22	23.6	6.7	1.3	1.2	700
実施例 5	34.85	31.88	2.1	36	39	I, Z	1.1	22	32.7	6.5	1.2	1.1	650
実施例 6	34.85	31.88	2.1	36	39	I, Z	1.1	36	32.7	6.5	1.2	1.1	650
実施例 7	34.87	31.85	2.2	34	36	I, Z	1.6	36	22.5	6.5	1.1	1.1	650
実施例 8	34.91	31.86	2.1	34	32	I, Z	2.1	36	17.1	6.5	1.1	1.1	650
実施例 9	34.94	31.84	2.3	27	29	I, Z	3.1	36	11.6	6.6	1.1	1.1	650
実施例 10	34.99	31.87	2.8	35	39	I, Z, ZW	5.0	41	8.2	6.7	1.2	1.2	700
実施例 11	34.79	31.90	0.9	26	25	I	0.6	19	31.7	6.8	1.2	1.2	700
実施例 12	34.76	31.98	0.5	6	6	I	1.0	6	6.0	7.0	1.1	1.1	650
実施例 13	34.81	31.90	1.8	27	25	I	1.0	19	19.0	6.8	1.3	1.3	750
実施例 14	34.81	31.90	1.8	27	25	I	1.0	19	19.0	6.8	1.3	1.3	750
実施例 15	34.84	31.92	1.7	23	24	I	1.0	26	26.0	6.7	1.2	1.3	750
実施例 16	34.84	31.92	1.7	23	24	I	1.0	26	26.0	6.7	1.2	1.3	750
実施例 17	34.84	31.95	2.4	28	26	I	1.5	31	20.7	6.7	1.1	1.2	700
実施例 18	34.89	31.97	1.0	16	16	I	2.0	19	9.5	6.9	1.1	1.1	650
実施例 19	34.93	31.89	1.1	15	14	I	3.0	19	6.3	7.0	1.1	1.1	650
実施例 20	34.97	31.80	0.9	13	5	I, Z, ZW	5.0	19	3.8	7.1	1.1	1.1	650
比較例 1	なし	なし	—	5	2	I, Z, IZ	1.0	25	25.0	6.7	1.0	1.0	550
比較例 2	なし	なし	—	測定不可	測定不可	I, Z, IZ	1.0	55	55.0	6.7	0.8	0.5	—

[0168] (2) 酸化物半導体膜を備える半導体デバイス (TFET) の作製と評価

(2-1) スパッタリング電力の最大限界値（割れ電力）の計測

作製したスパッタターゲットをスパッタリング装置（図示せず）の成膜室内に設置した。スパッタターゲットは、銅のバックングプレートを介して水冷されている。成膜室内を 6×10^{-5} Pa 程度の真空度として、ターゲットを次のようにしてスパッタリングした。

[0169] 成膜室内へ Ar（アルゴン）ガスと O₂（酸素）ガスとの混合ガスを 0.5 Pa の圧力まで導入した。混合ガス中の O₂ ガス含有率は 20 体積%であった。ターゲットに 300 W の DC 電力を印加してスパッタリング放電を起こし、60 分間保持した。60 分後、冷却を 10 分間行った後、成膜室を大気開放し、スパッタターゲットの酸化物焼結体に割れが発生していないか確認した。300 W から 50 W ずつ増加させて、各段階について 60 分間のスパッタリングを行い、スパッタターゲットの酸化物焼結体に割れが発生していないかを確認した。酸化物焼結体に割れが発生した場合、実験を停止し、そのスパッタリング電力を割れ電力（W）とした。表 2 に実施例と比較例の割れ電力を示す。実施例のスパッタターゲットはすべて、高いスパッタリング電力まで割れが発生しなかった。これは、所定の平均長軸径および平均アスペクト比を有する第 2 結晶相を含むことにより、熱伝導率および機械的強度が向上したためであると考えられる。

[0170] 比較例 2 のスパッタターゲットは、割れが激しく、DC 電力を使用したスパッタリングによる成膜ができなかった。

[0171] (2-2) 酸化物半導体膜を備える半導体デバイス（TFET）の作製

次の手順で図 3 に示される半導体デバイス 30 と類似の構成を有する TFET を作製した。図 4 A を参照して、まず、基板 11 として 50 mm × 50 mm × 厚み 0.6 mm の合成石英ガラス基板を準備し、その基板 11 上にスパッタリング法によりゲート電極 12 として厚み 100 nm の Mo 電極を形成した。次いで、図 4 A に示されるように、フォトリジストを使ったエッチングによりゲート電極 12 を所定の形状とした。

[0172] 図 4 B を参照して、次に、ゲート電極 12 および基板 11 上にプラズマ C

V D法によりゲート絶縁膜 1 3として、アモルファス酸化物層である厚み 2 0 0 n m の SiO_x 膜を形成した。

[0173] 図 4 C を参照して、次に、ゲート絶縁膜 1 3 上に、D C（直流）マグネトロンスパッタリング法により、厚み 3 5 n m の酸化物半導体膜 1 4 を形成した。ターゲットの直径 3 インチ（7 6 . 2 m m）の平面がスパッタ面であった。用いたターゲットとして、上記（1）で得られた酸化物焼結体を使用した。

[0174] 酸化物半導体膜 1 4 の形成についてより具体的に説明すると、スパッタリング装置（図示せず）の成膜室内の水冷されている基板ホルダ上に、上記ゲート電極 1 2 およびゲート絶縁膜 1 3 が形成された基板 1 1 をゲート絶縁膜 1 3 が露出されるように配置した。上記ターゲットをゲート絶縁膜 1 3 に対向するように 9 0 m m の距離で配置した。成膜室内を 6×10^{-5} P a 程度の真空度として、ターゲットを次のようにしてスパッタリングした。

[0175] まず、ゲート絶縁膜 1 3 とターゲットとの間にシャッターを入れた状態で、成膜室内へ A r（アルゴン）ガスと O_2 （酸素）ガスとの混合ガスを 0 . 5 P a の圧力まで導入した。混合ガス中の O_2 ガス含有率は 2 0 体積%であった。実施例 3、5、1 4 および 1 6 以外の実施例ならびに比較例 1 においては、ターゲットに前記（2 - 1）にて求めた割れ電力よりも 5 0 W 低い D C 電力を印加してスパッタリング放電を起こし、これによってターゲット表面のクリーニング（プレスパッタ）を 5 分間行った。実施例 3、5、1 4 および 1 6 においては、D C 電力を 5 0 0 W としてスパッタリング放電を起こし、プレスパッタを 5 分間行った。プレスパッタ時の D C 電力を表 3 に示す。

[0176] 次に、同じターゲットに同じ値の D C 電力を印加して、成膜室内の雰囲気そのままで、上記シャッターを外すことにより、ゲート絶縁膜 1 3 上に酸化物半導体膜 1 4 を成膜した。なお、基板ホルダに対しては、特にバイアス電圧は印加しなかった。また、基板ホルダを水冷または加熱し、成膜時および成膜後の基板 1 1 の温度を調整した。実施例および比較例のうち、下記の表 3 における「成膜時熱処理」の欄に「あり / 1 2 0 °C」な

どと記載されている例では、成膜時において基板ホルダを加熱して基板温度を 120°C などに調整することにより成膜と同時に加熱処理を実施した。この場合において加熱処理の時間は、成膜時間に相当する。成膜と同時に加熱処理を実施した場合においても、成膜後（後述するように、パシベーション層形成後）に基板を加熱して 250°C 10分、または 350°C 10分間の加熱処理を行い、後述する半導体デバイス特性を測定した。一方、実施例および比較例のうち、下記の表3における「成膜時熱処理」の欄に「なし」と記載されている場合は、成膜時においては基板ホルダを水冷して基板温度を 20°C 程度とし、成膜後（後述するように、パシベーション層形成後）に基板を加熱して 250°C 10分、または 350°C 10分間の加熱処理を行い、後述する半導体デバイス特性を測定した。

[0177] 以上のようにして、上記（1）で得られた酸化物焼結体から加工されたターゲットを用いたDC（直流）マグネトロンスパッタリング法により酸化物半導体膜14を形成した。酸化物半導体膜14は、TFTにおいてチャネル層として機能する。各実施例および比較例で形成した酸化物半導体膜14の膜厚は 35 nm とした。

[0178] 次に、形成された酸化物半導体膜14の一部をエッチングすることにより、ソース電極形成用部14s、ドレイン電極形成用部14d、およびチャネル部14cを形成した。ソース電極形成用部14sおよびドレイン電極形成用部14dの主面の大きさは $50\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$ 、チャネル長さ C_L （図1Aおよび図1Bを参照して、チャネル長さ C_L とは、ソース電極15とドレイン電極16との間のチャネル部14cの距離をいう。）は $30\text{ }\mu\text{m}$ 、チャネル幅 C_W （図1Aおよび図1Bを参照して、チャネル幅 C_W とは、チャネル部14cの幅をいう。）は $40\text{ }\mu\text{m}$ とした。チャネル部14cは、TFTが $75\text{ mm} \times 75\text{ mm}$ の基板主面内に 3 mm 間隔で縦25個×横25個配置されるように、 $75\text{ mm} \times 75\text{ mm}$ の基板主面内に 3 mm 間隔で縦25個×横25個配置した。

[0179] 酸化物半導体膜14の一部のエッチングは、体積比でシュウ酸：水＝5：

95であるエッチング水溶液を調製し、ゲート電極12、ゲート絶縁膜13および酸化物半導体膜14がこの順に形成された基板11を、そのエッチング水溶液に40℃で浸漬することにより行った。

[0180] 図4Dを参照して、次に、酸化物半導体膜14上にソース電極15およびドレイン電極16を互いに分離して形成した。

[0181] 具体的にはまず、酸化物半導体膜14のソース電極形成用部14sおよびドレイン電極形成用部14dの主面のみが露出するように、酸化物半導体膜14上にレジスト（図示せず）を塗布、露光および現像した。次いでスパッタ法により、酸化物半導体膜14のソース電極形成用部14sおよびドレイン電極形成用部14dの主面上に、それぞれソース電極15、ドレイン電極16である厚み100nmのMo電極を形成した。その後、酸化物半導体膜14上のレジストを剥離した。ソース電極15としてのMo電極およびドレイン電極16としてのMo電極はそれぞれ、TFTが75mm×75mmの基板主面内に3mm間隔で縦25個×横25個配置されるように、一つのチャネル部14cに対して1つずつ配置した。

[0182] 図3を参照して、次に、ゲート絶縁膜13、酸化物半導体膜14、ソース電極15およびドレイン電極16の上にパシベーション膜18を形成した。パシベーション膜18は、アモルファス酸化物層である厚み200nmのSiO_x膜をプラズマCVD法により形成した後、その上に厚み200nmのSiN_y膜をプラズマCVD法により形成した構成、またはアモルファス酸化物層である厚み120nmのAl_mO_n膜をスパッタリング法により形成した後、その上に厚み200nmのSiN_y膜をプラズマCVD法により形成した構成とした。アモルファス酸化物層がSiO_x膜である場合、下記の表3における「PV層」の欄には「SiO_x」と記載し、アモルファス酸化物層がAl_mO_n膜である場合、「PV層」の欄には「Al_mO_n」と記載している。SiO_x膜の原子組成比は、Si : O = 1 : 2により近い酸素含有量であること、Al_mO_n膜の原子組成比は、Al : O = 2 : 3により近い酸素含有量であることが信頼性向上の観点から望ましい。

[0183] 次に、ソース電極 15、ドレイン電極 16 上のパシベーション膜 18 を反応性イオンエッチングによりエッチングしてコンタクトホールを形成することによってソース電極 15、ドレイン電極 16 の表面の一部を露出させた。

[0184] 最後に、大気圧窒素雰囲気中で加熱処理を実施した。この加熱処理は、すべての実施例および比較例について行い、具体的には、窒素雰囲気中 250℃ 10 分間、もしくは窒素雰囲気中 350℃ 10 分間の加熱処理を実施した。以上により、酸化物半導体膜 14 をチャネル層として備える TFT を得た。

[0185] (2-3) 酸化物半導体膜の結晶性、W 含有率、Zn 含有率および Zn/W 比

作製した TFT が備える酸化物半導体膜 14 の結晶性を上述の測定方法および定義に従って評価した。表 3 における「結晶性」の欄には、ナノ結晶である場合には「ナノ結晶」と、アモルファスである場合には「アモルファス」と記載している。また、酸化物半導体膜 14 中の In、W および Zn の含有量を、RBS (ラザフォード後方散乱分析) により測定した。これらの含有量に基づいて酸化物半導体膜 14 の W 含有率 (原子%)、Zn 含有率 (原子%)、および Zn/W 比 (原子数比) をそれぞれ求めた。結果を表 3 に示す。

[0186] (2-4) 半導体デバイスの特性評価

半導体デバイス 10 である TFT の特性を次のようにして評価した。まず、ゲート電極 12、ソース電極 15 およびドレイン電極 16 に測定針を接触させた。ソース電極 15 とドレイン電極 16 との間に 0.2 V のソースドレイン間電圧 V_{ds} を印加し、ソース電極 15 とゲート電極 12 との間に印加するソースゲート間電圧 V_{gs} を -10 V から 15 V に変化させて、そのときのソースドレイン間電流 I_{ds} を測定した。そして、ソースゲート間電圧 V_{gs} とソースドレイン間電流 I_{ds} の平方根 $[(I_{ds})^{1/2}]$ との関係をグラフ化した (以下、このグラフを「 $V_{gs} - (I_{ds})^{1/2}$ 曲線」ともいう。)。 $V_{gs} - (I_{ds})^{1/2}$ 曲線に接線を引き、その接線の傾きが最大となる点を接点とする接線が x

軸 (V_{gs}) と交わる点 ($\times$ 切片) を閾値電圧 V_{th} とした。閾値電圧 V_{th} は、大気圧窒素雰囲気中 250°C 10 分間の加熱処理を実施した後 (V_{th} (250°C)) と、大気圧窒素雰囲気中 350°C 10 分間の加熱処理を実施した後 (V_{th} (350°C)) の TFT について測定した。 V_{th} は、0 V 以上であることが望ましいとされており、さらには TFT を表示装置に用いる場合、 $a-Si$ との駆動電圧の同一性から 1.0 V より近い方が望ましいとされている。

[0187] また下記式 [a] :

$$g_m = d I_{ds} / d V_{gs} \quad [a]$$

に従って、ソースドレイン間電流 I_{ds} をソースゲート間電圧 V_{gs} について微分することにより g_m を導出した。そして $V_{gs} = 10.0$ V における g_m の値を用いて、下記式 [b] :

$$\mu_{fe} = g_m \cdot C_L / (C_W \cdot C_i \cdot V_{ds}) \quad [b]$$

に基づいて、電界効果移動度 μ_{fe} を算出した。上記式 [b] におけるチャネル長さ C_L は $30 \mu\text{m}$ であり、チャネル幅 C_W は $40 \mu\text{m}$ である。また、ゲート絶縁膜 13 のキャパシタンス C_i は $3.4 \times 10^{-8} \text{F} / \text{cm}^2$ とし、ソースドレイン間電圧 V_{ds} は 0.5 V とした。

[0188] 大気圧窒素雰囲気中 250°C 10 分間の加熱処理を実施した後の電界効果移動度 μ_{fe} を、表 3 の「移動度 (250°C)」の欄に示している。また、大気圧窒素雰囲気中 350°C 10 分間の加熱処理を実施した後の電界効果移動度 μ_{fe} を、表 3 の「移動度 (350°C)」の欄に示している。表 3 に示されるように、Zn/W 比が大きい方が、移動度 (250°C) と移動度 (350°C) との差が小さい傾向にある。

[0189] さらに、次の信頼性評価試験を行った。ソース電極 15 とゲート電極 12 との間に印加するソースゲート間電圧 V_{gs} を +35 V に固定して、これを 1 時間印加し続けた。印加開始から 1 s、10 s、100 s、300 s、3600 s 後に前述の方法により閾値電圧 V_{th} を求め、その最大閾値電圧 V_{th} と最小閾値電圧 V_{th} との差 ΔV_{th} を求めた。 ΔV_{th} が小さい程、信頼性が高いと判断される。大気圧窒素雰囲気中 250°C 10 分間の加熱処理を実施した後の Δ

V_{th} を、表3の「 $\Delta V_{th} (250^{\circ}\text{C})$ 」の欄に示している。また、大気圧窒素雰囲気中 350°C 10分間の加熱処理を実施した後の ΔV_{th} を、表3の「 $\Delta V_{th} (350^{\circ}\text{C})$ 」の欄に示している。実施例2と3、4と5、13と14、15と16はそれぞれ同じスパッタリングターゲットを用いており、DC電力のみ異なるが、DC電力が高い方が信頼性は高くなる。

[0190]

【表3】

	酸化物半導体膜				成膜時 熱処理	DC 電力 (W)	PV 層	半導体デバイスの特性評価					
	結晶性	W 含有率 (原子%)	Zn 含有率 (原子%)	Zn/W 比 (原子数比)				移動度 (cm ² /Vs)		V _{th} (V)		ΔV _{th} (V)	
								移動度 (250°C)	移動度 (350°C)	V _{th} (250°C)	V _{th} (350°C)	ΔV _{th} (250°C)	ΔV _{th} (350°C)
実施例 1	アモルファス	0.7	2	2.9	あり/120°C	600	AlmOn	42	18	-2.5	0.2	0.53	0.25
実施例 2	ナノ結晶	1.0	10	10.0	あり/100°C	650	AlmOn	35	35	-1.2	1.6	0.41	0.21
実施例 3	ナノ結晶	1.0	18	18.0	なし	650	AlmOn	37	35	-1.8	0.9	0.43	0.21
実施例 4	ナノ結晶	1.0	18	18.0	なし	500	AlmOn	36	34	-2.0	0.6	0.53	0.46
実施例 5	ナノ結晶	1.0	31	31.0	なし	650	AlmOn	34	33	-2.0	0.7	0.45	0.22
実施例 6	ナノ結晶	1.0	31	31.0	なし	500	AlmOn	33	32	-2.2	0.5	0.52	0.46
実施例 7	ナノ結晶	1.5	34	22.7	なし	600	AlmOn	32	30	-1.2	1.6	0.42	0.22
実施例 8	ナノ結晶	2.0	34	17.0	なし	600	AlmOn	28	28	-0.7	2.1	0.40	0.19
実施例 9	ナノ結晶	3.0	34	11.3	なし	600	AlmOn	25	23	0.0	2.4	0.37	0.10
実施例 10	ナノ結晶	5.0	39	7.8	なし	650	AlmOn	24	22	0.3	3.1	0.35	0.17
実施例 11	ナノ結晶	0.6	18	30.0	なし	650	SiOx	50	27	-2.7	0.2	0.51	0.24
実施例 12	アモルファス	1.0	4	4.0	なし	600	SiOx	48	17	-0.8	2.1	0.47	0.23
実施例 13	ナノ結晶	1.0	17	17.0	なし	700	SiOx	47	45	-1.8	0.9	0.43	0.22
実施例 14	ナノ結晶	1.0	17	17.0	なし	500	SiOx	45	44	-1.9	0.8	0.50	0.44
実施例 15	ナノ結晶	1.0	21	21.0	なし	700	SiOx	46	44	-1.9	0.6	0.45	0.24
実施例 16	ナノ結晶	1.0	21	21.0	なし	500	SiOx	45	43	-2.0	0.5	0.49	0.43
実施例 17	ナノ結晶	1.5	30	20.0	なし	650	SiOx	44	41	-1.5	1.4	0.41	0.19
実施例 18	ナノ結晶	2.0	17	8.5	なし	600	SiOx	42	40	-1.2	1.5	0.38	0.18
実施例 19	ナノ結晶	3.0	17	5.7	なし	600	SiOx	38	38	0.1	2.4	0.36	0.17
実施例 20	ナノ結晶	5.0	17	3.4	なし	600	SiOx	36	36	0.6	3.6	0.35	0.16
比較例 1	ナノ結晶	1.0	30	30.0	なし	500	SiOx	40	11	-5.2	-1.5	0.54	0.52
比較例 2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【0191】 今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって、制限的なもので

はないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した実施の形態ではなく請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味、および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

符号の説明

[0192] 10, 20, 30 半導体デバイス (TFT)、11 基板、12 ゲート電極、13 ゲート絶縁膜、14 酸化物半導体膜、14c チャンネル部、14d ドレイン電極形成用部、14s ソース電極形成用部、15 ソース電極、16 ドレイン電極、17 エッチストップ層、17a コンタクトホール、18 パシベーション膜。

請求の範囲

- [請求項1] インジウム、タングステンおよび亜鉛を含有する酸化物焼結体であって、
- 前記酸化物焼結体の主成分であり、ビックスバイト型結晶相を含む第1結晶相と、
- 前記第1結晶相よりも亜鉛の含有率が高い第2結晶相と、
- を含み、
- 前記第2結晶相を構成する粒子は、平均長軸径が $3\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であり、平均アスペクト比が4以上50以下である、酸化物焼結体。
- [請求項2] X線回折における 2θ の 34.74deg より大きく 34.97deg より小さい位置に第1回折ピークを有するとともに、 2θ の 31.77deg より大きく 32.00deg より小さい位置に第2回折ピークを有し、
- 前記第1回折ピークのピーク強度 I_a と前記第2回折ピークのピーク強度 I_b との比 I_a/I_b が0.05以上3以下である、請求項1に記載の酸化物焼結体。
- [請求項3] 前記酸化物焼結体の見かけ密度が $6.4\text{g}/\text{cm}^3$ より大きく $7.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であり、
- 前記酸化物焼結体中のインジウム、タングステンおよび亜鉛の合計に対するタングステンの含有率が0.5原子%より大きく5.0原子%以下であり、
- 前記酸化物焼結体中のインジウム、タングステンおよび亜鉛の合計に対する亜鉛の含有率が1.2原子%以上50原子%未満であり、
- 前記酸化物焼結体中のタングステンに対する亜鉛の原子比が1.0より大きく100より小さい、請求項1または請求項2に記載の酸化物焼結体。
- [請求項4] 請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の酸化物焼結体を含む

、スパッタターゲット。

[請求項5] 酸化物半導体膜を含む半導体デバイスの製造方法であって、
請求項4に記載のスパッタターゲットを用意する工程と、
前記スパッタターゲットを用いてスパッタ法により前記酸化物半導体膜を形成する工程と、
を含む、半導体デバイスの製造方法。

[請求項6] 前記酸化物半導体膜中のインジウム、タングステンおよび亜鉛の合計に対するタングステンの含有率が0.5原子%より大きく5.0原子%以下であり、

前記酸化物半導体膜中のインジウム、タングステンおよび亜鉛の合計に対する亜鉛の含有率が1原子%以上50原子%未満であり、

前記酸化物半導体膜中のタングステンに対する亜鉛の原子比が1.0より大きく100より小さい、請求項5に記載の半導体デバイスの製造方法。

[請求項7] 前記酸化物半導体膜は、ナノ結晶酸化物およびアモルファス酸化物の少なくともいずれか1つで構成される、請求項5または請求項6に記載の半導体デバイスの製造方法。

[請求項8] 請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の酸化物焼結体の製造方法であって、

インジウム酸化物粉末とタングステン酸化物粉末との1次混合物を調製する工程と、

前記1次混合物を熱処理することにより仮焼粉末を形成する工程と、

前記仮焼粉末を含む原料粉末の2次混合物を調製する工程と、

前記2次混合物を成形することにより成形体を形成する工程と、

前記成形体を焼結することにより酸化物焼結体を形成する工程と、
を含み、

前記仮焼粉末を形成する工程は、酸素含有雰囲気下、700℃以上

1400℃未満の温度で前記1次混合物を熱処理することにより、前記仮焼粉末としてインジウムとタングステンとを含む複酸化物の粉末を形成することを含む、酸化物焼結体の製造方法。

[請求項9] 前記複酸化物が $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ 型結晶相を含む、請求項8に記載の酸化物焼結体の製造方法。

[請求項10] 請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の酸化物焼結体の製造方法であって、

亜鉛酸化物粉末とタングステン酸化物粉末との1次混合物を調製する工程と、

前記1次混合物を熱処理することにより仮焼粉末を形成する工程と、

前記仮焼粉末を含む原料粉末の2次混合物を調製する工程と、

前記2次混合物を成形することにより成形体を形成する工程と、

前記成形体を焼結することにより酸化物焼結体を形成する工程と、
を含み、

前記仮焼粉末を形成する工程は、酸素含有雰囲気下、550℃以上1200℃未満の温度で前記1次混合物を熱処理することにより、前記仮焼粉末として亜鉛とタングステンとを含む複酸化物の粉末を形成することを含む、酸化物焼結体の製造方法。

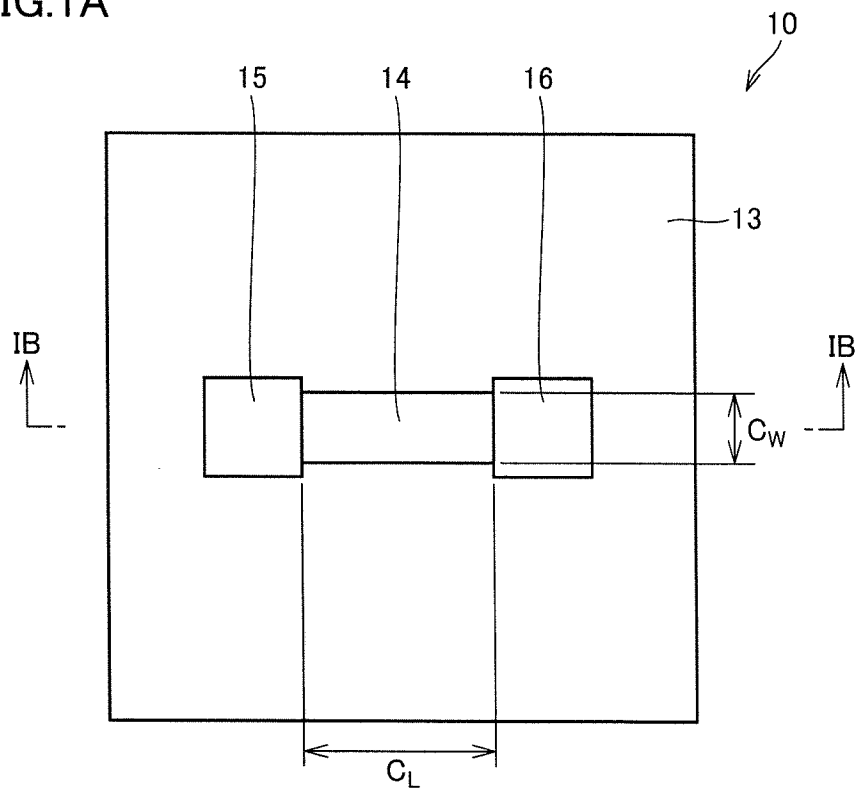
[請求項11] 前記複酸化物が ZnWO_4 型結晶相を含む、請求項10に記載の酸化物焼結体の製造方法。

[請求項12] 前記タングステン酸化物粉末は、 WO_3 結晶相、 WO_2 結晶相、および $\text{WO}_{2.72}$ 結晶相からなる群より選ばれる少なくとも1種の結晶相を含む、請求項8から請求項11のいずれか1項に記載の酸化物焼結体の製造方法。

[請求項13] 前記タングステン酸化物粉末は、メジアン粒径 d_{50} が0.1 μm 以上4 μm 以下である、請求項8から請求項12のいずれか1項に記載の酸化物焼結体の製造方法。

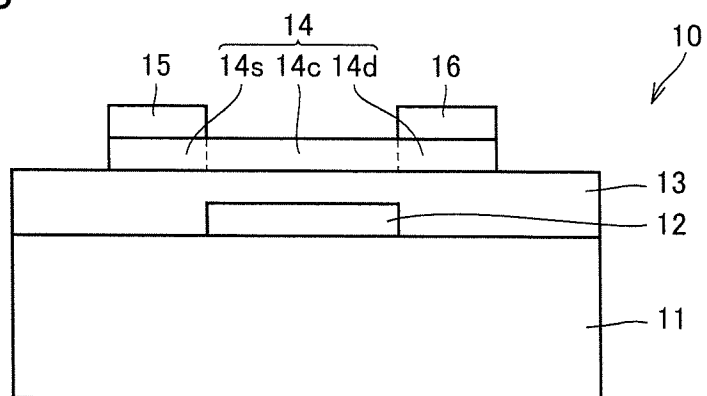
[図1A]

FIG.1A



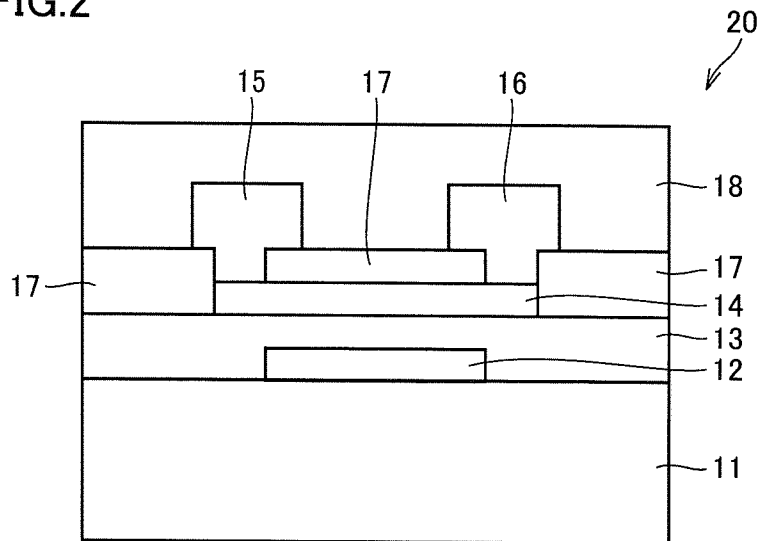
[図1B]

FIG.1B



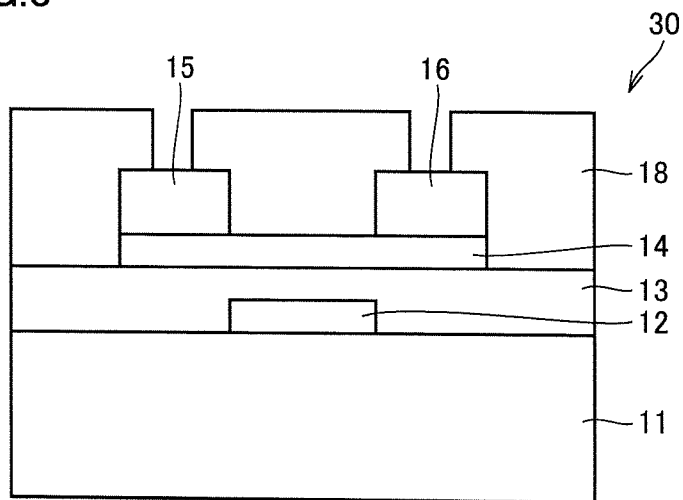
[図2]

FIG.2



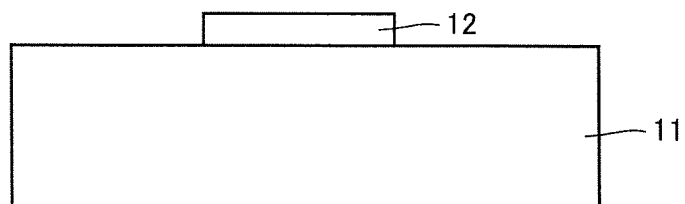
[図3]

FIG.3



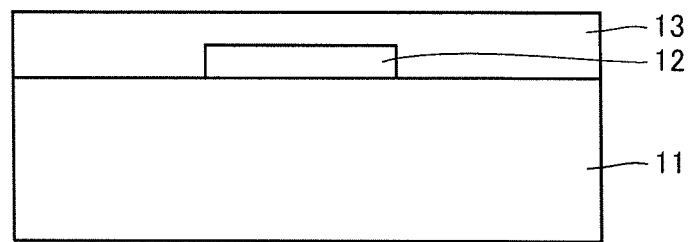
[図4A]

FIG.4A



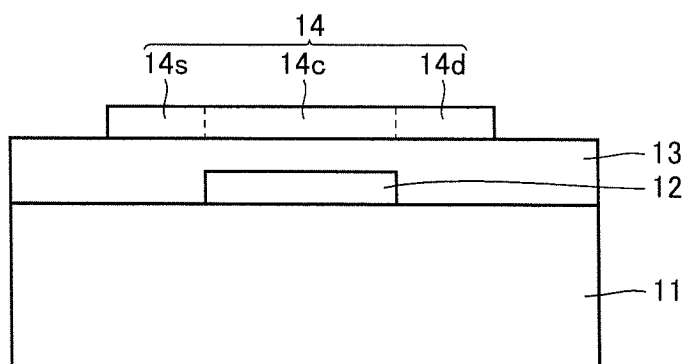
[図4B]

FIG.4B



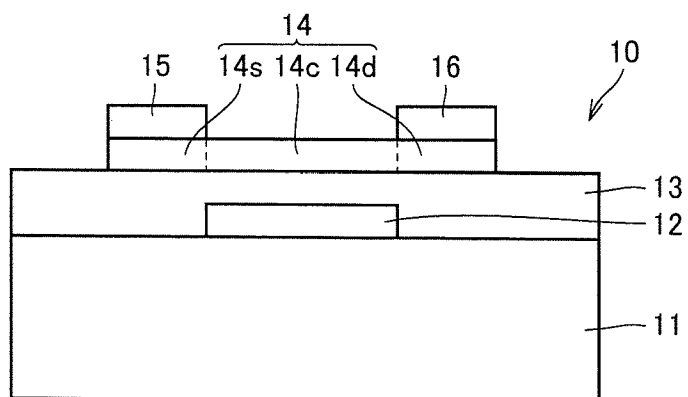
[図4C]

FIG.4C



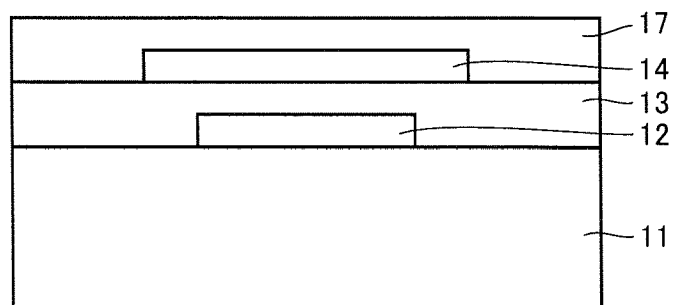
[図4D]

FIG.4D



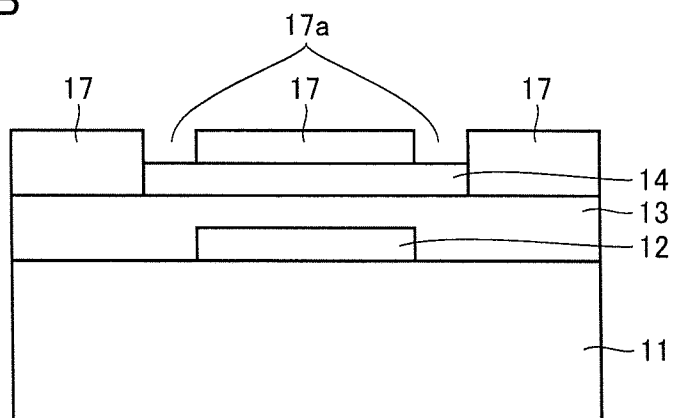
[図5A]

FIG.5A



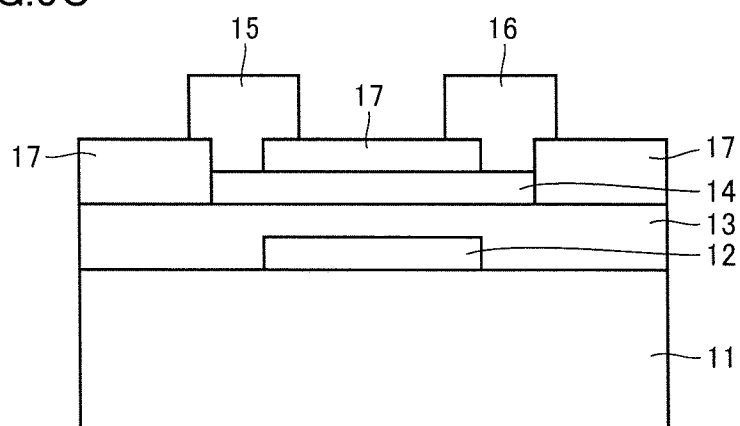
[図5B]

FIG.5B



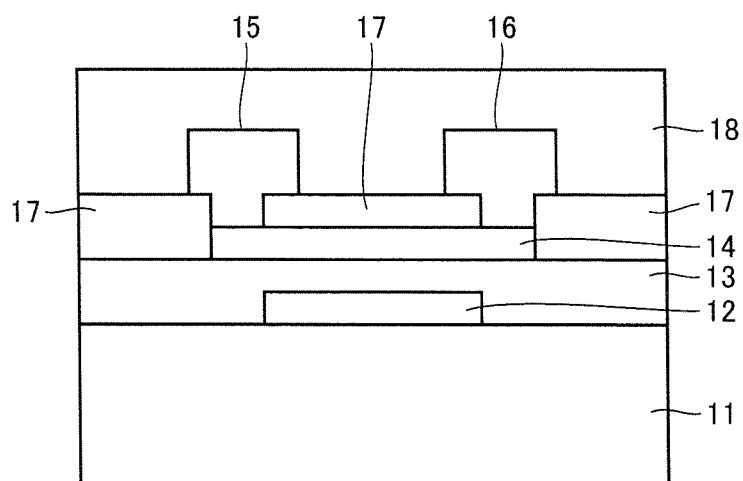
[図5C]

FIG.5C



[図5D]

FIG.5D



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/063646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/00(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, H01L21/363(2006.01)i, H01L29/786(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)

C04B35/00, C23C14/08, C23C14/34, H01L21/363, H01L29/786

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)

CiNii, CAPLUS(STN), JSTPlus(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-107907 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.),	1, 2, 4, 5, 10-13
Y	11 June 2015 (11.06.2015),	3, 6, 7
A	claims; paragraphs [0057] to [0062], [0083] (Family: none)	8, 9
Y	WO 2014/058019 A1 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 17 April 2014 (17.04.2014), claims; paragraphs [0013], [0102] & US 2015/0279943 A1 claims; paragraph [0012]; table 2 & CN 104685634 A & KR 10-2015-0063046 A & TW 201427033 A	3, 6, 7

☒ 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
25 May 2016 (25.05.16)

Date of mailing of the international search report
07 June 2016 (07.06.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/063646

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-314131 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 10 November 2005 (10.11.2005), claims; paragraphs [0081], [0143] & US 2005/0239660 A1 claims; paragraphs [0086], [0147] & KR 10-2006-0046691 A & CN 1690011 A & TW 200538395 A	3, 6, 7
Y	JP 2014-214359 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 17 November 2014 (17.11.2014), paragraph [0078] (Family: none)	7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B35/00(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, H01L21/363(2006.01)i, H01L29/786(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. C04B35/00, C23C14/08, C23C14/34, H01L21/363, H01L29/786

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)

CiNii, CAplus (STN), JSTPlus (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 Y A	JP 2015-107907 A (住友電気工業株式会社) 2015.06.11, 特許請求の範囲, [0057]-[0062], [0083] (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 10-13 3, 6, 7 8, 9
Y	WO 2014/058019 A1 (住友金属鉱山株式会社) 2014.04.17, 請求の範囲, [0013], [0102] & US 2015/0279943 A1, claims, [0012], TABLE 2 & CN 104685634 A & KR 10-2015-0063046 A & TW 201427033 A	3, 6, 7

☑ 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

25.05.2016

国際調査報告の発送日

07.06.2016

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)

佐溝 茂良

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

5 2 7 5

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	JP 2005-314131 A (住友金属鉱山株式会社) 2005. 11. 10, 特許請求の範囲, [0081], [0143] & US 2005/0239660 A1, claims, [0086], [0147] & KR 10-2006-0046691 A & CN 1690011 A & TW 200538395 A	3, 6, 7
Y	JP 2014-214359 A (出光興産株式会社) 2014. 11. 17, [0078] (ファミリーなし)	7