

(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  
2015年10月1日(01.10.2015)



(10) 国際公開番号  
WO 2015/146745 A1

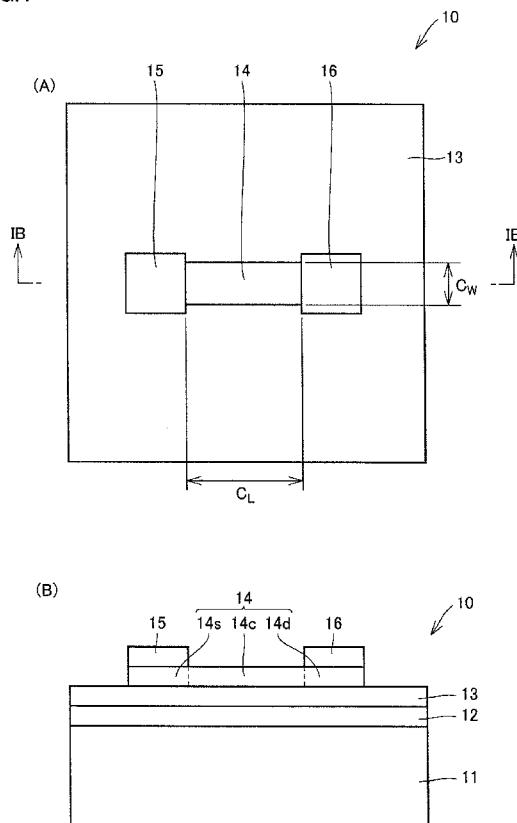
- (51) 国際特許分類:  
C04B 35/00 (2006.01) H01L 21/336 (2006.01)  
C23C 14/08 (2006.01) H01L 21/363 (2006.01)  
C23C 14/34 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/058061
- (22) 国際出願日: 2015年3月18日(18.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2014-061493 2014年3月25日(25.03.2014) JP  
特願 2015-016695 2015年1月30日(30.01.2015) 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). 曾我部 浩一 (SOGABE, Koichi); 〒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,

[続葉有]

(54) Title: OXIDE SINTERED COMPACT, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, SPUTTERING TARGET, AND SEMI-CONDUCTOR 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

FIG.1



(57) Abstract: Provided are: an oxide sintered compact comprising indium, tungsten, and zinc, the oxide sintered compact comprising a bixbyite-type crystal phase as a primary component, the apparent density being greater than 6.5 g/cm<sup>3</sup> and no greater than 7.1 g/cm<sup>3</sup>, and the tungsten content with respect to the total content of indium, tungsten, and zinc being greater than 1.2 at% and less than 30 at%; a sputtering target comprising this oxide sintered compact; and a semiconductor device (10) comprising an oxide semiconductor film (14) formed by the sputtering method using this sputtering target.

(57) 要約: インジウムと、タングステンと、亜鉛と、を含む酸化物焼結体であって、ビックスパイト型結晶相を主成分として含み、見かけ密度が6.5 g/cm<sup>3</sup>より大きく7.1 g/cm<sup>3</sup>以下であり、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1.2原子%より大きく30原子%より小さく、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%より大きく30原子%より小さい酸化物焼結体、これを含むスパッタターゲット、ならびに当該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(14)を含む半導体デバイス(10)が提供される。

WO 2015/146745 A1



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.

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).

(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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

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

### 技術分野

[0001] 本発明は、酸化物半導体膜をスパッタ法で形成するためのスパッタターゲットとして好適に用いられる酸化物焼結体およびその製造方法、酸化物焼結体を含むスパッタターゲット、ならびに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半導体デバイスに関する。

### 背景技術

[0002] 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表示装置などにおいて、半導体デバイスであるTFT（薄膜トランジスタ）のチャンネル層として機能する半導体膜として、従来では主として非晶質シリコン膜が使用されてきた。

[0003] しかし、近年では、そのような半導体膜として、In-Ga-Zn系複合酸化物（以下、IGZOともいう）を主成分とする酸化物半導体膜が、非晶質シリコン膜に比べてキャリアの移動度が大きいという利点から注目されている。

[0004] たとえば、特開2008-199005号公報（特許文献1）は、かかる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。

[0005] また、特開2008-192721号公報（特許文献2）は、チタンまたはタングステンとインジウムを含むターゲットを用いたスパッタ法によりチャンネル層を形成することによって、動作特性に優れたTFTが得られることを開示する。

[0006] また、特開2006-347807号公報（特許文献3）は、電子ビーム蒸着法、イオンプレーティング法、高密度プラズマアシスト蒸着法などの真

空蒸着法により酸化物透明導電膜を形成する際に好適に用いられる材料として、タングステンを固溶したインジウム酸化物を含有し、タングステンがインジウムに対する原子数比で0.001以上0.034以下含まれ、密度（見かけ密度）が $4.0\text{ g/cm}^3$ 以上 $6.5\text{ g/cm}^3$ 以下である酸化物焼結体を開示する。

## 先行技術文献

## 特許文献

- [0007] 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2006-347807号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0008] 特開2008-199005号公報（特許文献1）が開示するIGZOを主成分とす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であるTFET（薄膜トランジスタ）には、市場価格が高い金属ガリウムを原料とする酸化ガリウムを原料として用いているため、製造コストが高いという問題があった。
- [0009] また、特開2008-192721号公報（特許文献2）が開示するターゲットを用いて作製した酸化物半導体膜をチャンネル層として含むTFETには、OFF電流が $1 \times 10^{-11}\text{ A}$ 程度と高く、駆動電圧を40V程度に高くしないとOFF電流に対するON電流の比を十分に大きくすることができないという問題があった。
- [0010] また、特開2006-347807号公報（特許文献3）が開示する酸化物焼結体は、密度（見かけ密度）が $6.5\text{ g/cm}^3$ 以下と小さいために、酸化物半導体膜を形成するための最適な方法であるスパッタ法のスパッタターゲットとしては用いることができないという問題があった。
- [0011] そこで、上記問題点を解決し、特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の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およびその製造方法、酸化物焼結体を含むスパッタターゲット、ならびに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半導体デバイスを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0012] 本発明のある態様に係る酸化物焼結体は、インジウムと、タングステンと、亜鉛と、を含む酸化物焼結体であって、ピクスバイト型結晶相を主成分として含み、見かけ密度が $6.5 \text{ g/cm}^3$ より大きく $7.1 \text{ g/cm}^3$ 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1.2原子%より大きく30原子%より小さく、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%より大きく30原子%より小さい。

[0013] 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は、上記態様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。

[0014] 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、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、 $550^\circ\text{C}$ 以上 $1200^\circ\text{C}$ 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をを含む複酸化物の粉末を形成することを含む。

### 発明の効果

[0015] 上記によれば、特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の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

物焼結体およびその製造方法、酸化物焼結体を含むスパッタターゲット、ならびに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半導体デバイスを提供できる。

### 図面の簡単な説明

[0016] [図1]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図であり、(A)は概略平面図を示し、(B)は(A)に示されるI B-I B線における概略断面図を示す。

[図2]本発明の一態様に係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

[0017] <本発明の実施形態の説明>

[1] 本発明のある実施形態である酸化物焼結体は、インジウムと、タングステンと、亜鉛と、を含む酸化物焼結体であって、ビックスバイト型結晶相を主成分として含み、見かけ密度が $6.5 \text{ g/cm}^3$ より大きく $7.1 \text{ g/cm}^3$ 以下である。本実施形態の酸化物焼結体は、ビックスバイト型結晶相を主成分として含み、見かけ密度が $6.5 \text{ g/cm}^3$ より大きく $7.1 \text{ g/cm}^3$ 以下であるため、特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のスパッタターゲットとして好適に用いられる。

[0018] 本実施形態の酸化物焼結体において、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は、1.2原子%より大きく30原子%より小さく、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は、1.2原子%より大きく30原子%より小さい。これにより、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、低い駆動電圧でOFF電流に対するON電流の比を高くすることができる。

[0019] [2] 本実施形態の酸化物焼結体において、ビックスバイト型結晶相は、インジウム酸化物を主成分として含み、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タングステンおよび亜鉛を含むことができる。これにより、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ンネル層として含む半導体デバイスにおいて、低い駆動電圧でOFF電流に対するON電流の比を高くすることができる。

[0020] [3] 本実施形態の酸化物焼結体は、アルミニウム、チタン、クロム、ガリウム、ハフニウム、ジルコニウム、シリコン、モリブデン、バナジウム、ニオブ、タンタル、およびビスマスからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素をさらに含むことができる。この場合、酸化物焼結体中におけるインジウム、タングステン、亜鉛および上記元素の合計に対する上記元素の含有率は、0.1原子%以上10原子%以下であることができる。これにより、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ンネル層として含む半導体デバイスにおいて、低い駆動電圧でOFF電流に対するON電流の比を高くすることができる。

[0021] [4] 本実施形態の酸化物焼結体が上記元素を含む場合において、酸化物焼結体中における、インジウムに対するシリコンの原子比（原子数比）は、0.007より小さい値であることができる。これにより、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の電気抵抗率を高めることができる。

[0022] [5] 本実施形態の酸化物焼結体が上記元素を含む場合において、酸化物焼結体中における、インジウムに対するチタンの原子比（原子数比）は、0.004より小さい値であることができる。これにより、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の電気抵抗率を高めることができる。

[0023] [6] 本実施形態の酸化物焼結体は、6価および4価の少なくとも1つの原子価を有するタングステンを含むことができる。これにより、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ンネル層として含む半導体デバイスにおいて、低い駆動電圧でOFF電流に対するON電流の比を高くすることができる。

- [0024] [7] 本実施形態の酸化物焼結体は、X線光電子分光法により測定される結合エネルギーが245 eV以上250 eV以下のタングステンを含むことができる。これにより、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ンネル層として含む半導体デバイスにおいて、低い駆動電圧でOFF電流に対するON電流の比を高くすることができる。
- [0025] [8] 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、特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。
- [0026] [9] 本発明のさらに別の実施形態であ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。本実施形態の半導体デバイスは、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、高い特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TFT（薄膜トランジスタ）が好適な例である。
- [0027] [10] 本実施形態の半導体デバイスにおいて、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を1.2原子%より大きく30原子%より小さくし、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1.2原子%より大きく30原子%より小さくすることができる。これにより、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、低い駆動電圧でOFF電流に対するON電流の比を高くすることができる。
- [0028] [11] 本実施形態の半導体デバイスにおいて、酸化物半導体膜中における、亜鉛に対するタングステンの原子比を0.5より大きく3.0より小さくすることができる。これにより、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、低い駆動電圧でOFF電流に対するON電流の比を高くすることができる。

[0029] [12] 本実施形態の半導体デバイスにおいて、酸化物半導体膜中における、インジウムに対するシリコンの原子比は0.007より小さい値であることができる。これにより、酸化物半導体膜の電気抵抗率を $1 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ 以上に高めることができる。

[0030] [13] 本実施形態の半導体デバイスにおいて、酸化物半導体膜中における、インジウムに対するチタンの原子比は0.004より小さい値であることができる。これにより、酸化物半導体膜の電気抵抗率を $1 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ 以上に高めることができる。

[0031] [14] 本実施形態の半導体デバイスにおいて、酸化物半導体膜は、6価および4価の少なくとも1つの原子価を有するタングステンを含むことができる。これにより、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、低い駆動電圧でOFF電流に対するON電流の比を高くすることができる。

[0032] [15] 本実施形態の半導体デバイスにおいて、酸化物半導体膜は、X線光電子分光法により測定される結合エネルギーが245 eV以上250 eV以下のタングステンを含むことができる。これにより、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、低い駆動電圧でOFF電流に対するON電流の比を高くすることができる。

[0033] [16] 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℃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、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を混合し、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、亜鉛とタングステンとを含む複酸化物粉末を形成することを含むため、酸化物焼結体の見かけ密度が高くなり、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られる。

[0034] [17] 本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 $WO_{2.72}$ 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。これにより、酸化物焼結体の見かけ密度が高くなり、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られる。

[0035] [18] 本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  $\mu m$ 以上4  $\mu m$ 以下であることができる。これにより、酸化物焼結体の見かけ密度が高くなり、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られる。

[0036] [19] 本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。これにより、酸化物焼結体の見かけ密度が高くなり、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られる。

[0037] <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、インジウムと、タングステンと、亜鉛と、を含む酸化物焼結体であって、ピックスバイト型結晶相を主成分として含み、見かけ密度が6.5  $g/cm^3$ より大きく7.1  $g/cm^3$ 以下である。本実施形態の酸化物焼結体は、ピックスバイト型結晶相を主成分として含み、見かけ密度が6.5  $g/cm^3$ より大きく7.1  $g/cm^3$ 以下であるため、特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のスパ

ッタターゲットとして好適に用いられる。

- [0038] 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と同じ結晶構造を含む相であって、ビックスバイト結晶相の少なくとも一部にインジウム ( $In$ ) 以外の金属元素およびシリコン ( $Si$ ) の少なくとも1つの元素が含まれる相の総称をいう。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。
- [0039] ビックスバイト型結晶層は、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。
- [0040] また、「ビックスバイト型結晶相を主成分として含む」とは、酸化物焼結体中でビックスバイト型結晶相が占める割合 (後述するビックスバイト型結晶相占有率) が90%以上である場合を意味する。酸化物焼結体は、混入が不可避の結晶相など、他の結晶相を含むことがある。ビックスバイト型結晶相とそれ以外の結晶相との判別方法は、以下のとおりである。
- [0041] まず、X線回折にてビックスバイト型結晶相の存在と、それ以外の結晶相の存在を確認する。X線回折で確認される相はビックスバイト型結晶相のみの場合もある。ビックスバイト型結晶相のみ確認された場合は、ビックスバイト型結晶相が主成分であると判断する。
- [0042] X線回折にてビックスバイト型結晶相の存在と、それ以外の結晶相の存在とを確認した場合、酸化物焼結体の一部からサンプルを採取して、サンプルの表面を研磨して平滑にする。続いて、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。結晶粒子をそれらの結晶粒子の金属元素の組成比の傾向でグループ分けを行う。具体的には、Zn含有率が高い、またはW含有率の高い、もしくはその両方が

高い結晶粒子のグループと、Zn含有率およびW含有率が非常に低くIn含有率が高い結晶粒子のグループとに分けることができる。Zn含有率が高い、またはW含有率の高い、もしくはその両方が高い結晶粒子のグループがその他の結晶相であり、Zn含有率およびW含有率が非常に低くIn含有率が高い結晶粒子のグループはピックスバイト型結晶相である $\text{In}_2\text{O}_3$ 型相であると結論づける。

[0043] 酸化物焼結体におけるピックスバイト型結晶相占有率は、酸化物焼結体の上記測定面に占めるピックスバイト型結晶相の面積の割合（百分率）として定義される。したがって、本実施形態の酸化物焼結体は、ピックスバイト型結晶相が主成分であり、上記で定義されるピックスバイト型結晶相占有率が90%以上である。

[0044] また、本実施形態の酸化物焼結体は、見かけ密度が $6.5 \text{ g/cm}^3$ より大きく $7.1 \text{ g/cm}^3$ 以下である。これに対して、特開2006-347807号公報に開示されている酸化物焼結体は、見かけ密度が $4.0 \text{ g/cm}^3$ 以上 $6.5 \text{ g/cm}^3$ 以下であり、本実施形態の酸化物焼結体に比べて焼結体の見かけ密度が低い。

[0045] 本実施形態の酸化物焼結体の主成分であるピックスバイト型結晶相の理論密度は、インジウム酸化物で形成されるピックスバイト結晶相の理論密度が $7.28 \text{ g/cm}^3$ であること、および、かかるピックスバイト結晶相の少なくとも一部にそれぞれ1.2原子%から30原子%の割合でタングステンおよび亜鉛が置換固溶していることを考慮すると、最小で $7.19 \text{ g/cm}^3$ であり最大で $7.24 \text{ g/cm}^3$ であると考えられる。とすると、理論密度に対する焼結体の見かけ密度の百分率、すなわち、焼結体の相対密度は、特開2006-347807号公報に開示の酸化物焼結体が55.2%以上90.4%以下と低いのに対し、本実施形態の酸化物焼結体は、90.4%より大きく99.0%以下と極めて高い。

[0046] 焼結体をスパッタターゲットとして用いる場合、その焼結体の見かけ密度は高ければ高いほど望ましいとされている。焼結体の見かけ密度が低いとい

うことは、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、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、焼結体の見かけ密度が低いと成膜時にノジュールと言われるインジウム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、この観点からも焼結体の見かけ密度を高くすることが望まれている。

[0047] すなわち、本実施形態の酸化物焼結体は、見かけ密度が $6.5 \text{ g/cm}^3$ より大きく $7.1 \text{ g/cm}^3$ 以下と大きいため、特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のスパッタターゲットとして好適に用いられる。

[0048] 本実施形態の酸化物焼結体において、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。）は、 $1.2$ 原子%より大きく $30$ 原子%より小さく、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。）は、 $1.2$ 原子%より大きく $30$ 原子%より小さい。かかる酸化物焼結体によれば、これ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（たとえば、TFET）において、低い駆動電圧でOFF電流に対するON電流の比を高くすることができる。

[0049] また、上記の観点から、酸化物焼結体のW含有率は、 $2.0$ 原子%より大きく $15$ 原子%より低いことが好ましく、 $4.0$ 原子%より大きく $12$ 原子%より小さいことがより好ましい。また、上記の観点から、酸化物焼結体のZn含有率は、 $2.0$ 原子%より大きく $15$ 原子%より低いことが好ましく、 $4.0$ 原子%より大きく $12$ 原子%より小さいことがより好ましい。

[0050] 酸化物焼結体のW含有率が $1.2$ 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

(たとえば、TFT)において、そのOFF電流が増加してしまい、OFF電流に対するON電流の比が小さくなってしまう。酸化物焼結体のW含有率が30原子%以上の場合、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ネル層として含む半導体デバイスにおいて、そのON電流が低下するか、または、低い駆動電圧ではOFF電流に対するON電流の比が小さくなってしまう。

[0051] 酸化物焼結体のZn含有率が1.2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ネル層として含む半導体デバイスにおいて、そのOFF電流が増加してしまい、OFF電流に対するON電流の比が小さくなってしまう。酸化物焼結体のZn含有率が30原子%以上の場合、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ネル層として含む半導体デバイスにおいて、そのON電流が低下するか、または、低い駆動電圧ではOFF電流に対するON電流の比が小さくなってしまう。

[0052] 本実施形態の酸化物焼結体において、ビックスバイト型結晶相は、インジウム酸化物を主成分として含み、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タングステンおよび亜鉛を含むことが好ましい。かかる酸化物焼結体によれば、これ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(たとえば、TFT)において、低い駆動電圧でOFF電流に対するON電流の比を高くすることができる。

[0053] 本実施形態の酸化物焼結体において、「ビックスバイト型結晶相がインジウム酸化物を主成分として含み、その少なくとも一部にタングステンおよび亜鉛が固溶している」とは、ビックスバイト結晶相を有するインジウム酸化物の結晶格子中の少なくとも一部に、タングステンおよび亜鉛が置換型にて固溶している形態、または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。

[0054] 本実施形態の酸化物焼結体において、タングステンおよび亜鉛が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、インジウムとタングステンと亜鉛とが混在する領域の存在が確認されたとき、ピックスバイト型結晶相にタングステンおよび亜鉛が固溶していることが推定できる。

[0055] 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、インジウムとともに亜鉛およびタングステンの存在が確認されたのにもかかわらず、X線回折では亜鉛の酸化物、タングステンの酸化物、亜鉛とタングステンの複酸化物が確認されないことをもって、タングステンもしくは亜鉛がピ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。

[0056] 本実施形態の酸化物焼結体は、アルミニウム（Al）、チタン（Ti）、クロム（Cr）、ガリウム（Ga）、ハフニウム（Hf）、ジルコニウム（Zr）、シリコン（Si）、モリブデン（Mo）、バナジウム（V）、ニオブ（Nb）、タンタル（Ta）、およびビスマス（Bi）からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素Mをさらに含有することができる。この場合、酸化物焼結体中におけるインジウム（In）、タングステン（W）、亜鉛（Zn）および元素（M）の合計に対する元素Mの含有率（以下、酸化物焼結体の「M含有率」ともいう。）は、0.1原子%以上10原子%以下であることが好ましい。かかる酸化物焼結体によれば、これ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（たとえば、TFET）において、低い駆動電圧でOFF電流に対するON電流の比を高くすることができる。また、かかる観点から、酸化物焼結体のM含有率は、0.1原子%以上5原子%以下がより好ましく、0.1原子%以上1原子%以下がさらに好ましい。

- [0057] ここで、Al、Ti、Cr、Ga、Hf、Si、V、およびNbの少なくとも1種の添加元素の含有率が0.1原子%以上のとき、その酸化物焼結体を用いて得られる酸化物半導体を含む半導体デバイスのOFF電流が低くなる効果があるが、かかる添加元素の含有率が10原子%より大きくなると、半導体デバイスのON電流が低くなる傾向がある。
- [0058] また、Zr、Mo、Ta、およびBiの少なくとも1種の添加元素の含有率が0.1原子%以上のとき、その酸化物焼結体を用いて得られる酸化物半導体を含む半導体デバイスのON電流が高くなる効果があるが、かかる添加元素の含有率が10原子%より大きくなると、半導体デバイスのOFF電流が高くなる傾向がある。
- [0059] 本実施形態に係る酸化物焼結体を用いて形成される酸化物半導体膜は、半導体デバイスの半導体層として用いられるため、透明導電膜として望まれるよりも電気抵抗率が高いことが望ましい。具体的には、本実施形態に係る酸化物焼結体を用いて形成される酸化物半導体膜は、電気抵抗率が $1 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ 以上であることが好ましい。このために、酸化物焼結体に含まれ得るSiの含有率は、Si/In原子数比で0.007より小さいことが好ましく、また、酸化物焼結体に含まれ得るTiの含有率は、Ti/In原子数比で0.004より小さいことが好ましい。
- [0060] 酸化物半導体膜の電気抵抗率は、四端子法によって測定される。電極材としてMo電極をスパッタリング法により形成し、外側の電極同士に $-40 \text{V}$ から $+40 \text{V}$ までの電圧を掃印し、電流を流しながら、内側の電極間の電圧を測定して、電気抵抗率を算出する。
- [0061] 本実施形態の酸化物焼結体は、6価および4価の少なくとも1つの原子価を有するタングステンを含むことが好ましい。かかる酸化物焼結体によれば、これ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（たとえば、TFET）において、低い駆動電圧でOFF電流に対するON電流の比を高くすることができる。
- [0062] 本実施形態の酸化物焼結体は、X線光電子分光法により測定される結合エ

エネルギーが245 eV以上250 eV以下のタングステンを含むことも好ましい。かかる酸化物焼結体によれば、これ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（たとえば、TFET）において、低い駆動電圧でOFF電流に対するON電流の比を高くすることができる。

[0063] タングステンは、イオンとして様々な原子価を持つことが知られている。このうち、4価および6価の少なくとも1つの原子価を有している場合に、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ネル層として含む半導体デバイス（たとえば、TFET）において、そのON電流を高めるとともに、低い駆動電圧でOFF電流に対するON電流の比を高くすることができる。タングステンの原子価は、4価のみまたは6価のみであってもよいし、4価および6価の両方が含まれてもよいし、主成分とはならない他の価数が含まれても良い。4価および6価の少なくとも1つの原子価を有するタングステンは、タングステンの総量の70原子%以上であることが好ましい。

[0064] X線光電子分光法（XPS）においては、タングステンの結合エネルギーから原子価を求めることができ、ピーク分離によって原子価の価数の割合を求めることができる。本実施形態の酸化物焼結体に含まれるタングステンについてX線光電子分光法により結合エネルギーを測定したところ、ピーク位置が245 eV以上250 eV以下である場合に、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（たとえば、TFET）において、そのON電流を高めるとともに、低い駆動電圧でOFF電流に対するON電流の比を高くすることができる。かかる観点から、上記結合エネルギーは、246 eV以上249 eV以下がより好ましく、246 eV以上248 eV以下がさらに好ましい。

[0065] タングステンが6価となる $WO_3$ のタングステン4d<sub>5/2</sub>の結合エネルギーのピークは247 eV以上249 eV以下に現れ、タングステン金属およびタングステンが4価となる $WO_2$ のタングステン4d<sub>5/2</sub>の結合エネルギーのピークは、243 eV以上244 eV以下の範囲に現れることが知られ

ている。これより、本実施形態の酸化物焼結体は、主に6価をとることが、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（たとえば、TFT）において、そのON電流を高めるとともに、低い駆動電圧でOFF電流に対するON電流の比を高くする観点から、好ましい。

[0066] [実施形態2：酸化物焼結体の製造方法]

本実施形態の酸化物焼結体の製造方法は、実施形態1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。

[0067] 本実施形態の酸化物焼結体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、酸素含有雰囲気下において550℃以上1200℃未満の温度で熱処理することにより、仮焼粉末として亜鉛とタングステンとを含む複酸化物粉末を形成することを含むため、酸化物焼結体の見かけ密度が高くなり、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られる。

[0068] 本実施形態の酸化物焼結体の製造方法では、原料粉末中の亜鉛酸化物粉末とタングステン酸化物粉末を混合することにより1次混合物を調製し、かかる1次混合物を、酸素を含む雰囲気にて550℃以上1200℃未満の温度で熱処理し、仮焼粉末として亜鉛とタングステンとを含む複酸化物粉末を形成することにより、酸化物焼結体の見かけ密度を高くすることができる。該複酸化物は、酸素が欠損していたり、金属が置換していたりしてもよい。熱処理温度が550℃未満の場合は、亜鉛とタングステンとを含む複酸化物粉

末が得られず、1200℃以上の場合、亜鉛とタングステンとを含む複酸化物粉末が分解、飛散してしまうか、粉末の粒径が大きくなりすぎる。

- [0069] また、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、酸素を含む雰囲気下にて550℃以上1200℃未満の温度で熱処理し、仮焼粉末として亜鉛とタングステンとを含む複酸化物粉末を形成することにより、酸化物焼結体中のタングステンが4価および6価の少なくとも1つの原子価を含むことができる。これにより、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ンネル層として含む半導体デバイスにおいて、低い駆動電圧でOFF電流に対するON電流の比を高くすることができる。
- [0070] ここで、亜鉛とタングステンとを含む複酸化物は、 $ZnWO_4$ 型結晶相を含むことが、酸化物焼結体の見かけ密度を高くする観点および酸化物焼結体中における6価および4価の少なくとも1つの原子価を有するタングステンの割合を高める観点から、好ましい。 $ZnWO_4$ 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。これらの結晶系を示す限り、酸素が欠損したり、金属が固溶していたりしていても構わない。
- [0071] また、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、酸化物焼結体の見かけ密度を高くする観点および酸化物焼結体中における6価および4価の少なくとも1つの原子価を有するタングステンの割合を高める観点から、好ましい。かかる観点から、タングステン酸化物粉末は、 $WO_3$ 粉末、 $WO_2$ 粉末、および $WO_{2.72}$ 粉末からなる群より選ばれる少なくとも1つの粉末であることがより好ましい。
- [0072] また、タングステン酸化物粉末のメジアン粒径 $d_{50}$ は、酸化物焼結体の見かけ密度を高くする観点から、 $0.1\mu m$ 以上 $4\mu m$ 以下が好ましく、 $0.2\mu m$ 以上 $2\mu m$ 以下がより好ましく、 $0.3\mu m$ 以上 $1.5\mu m$ 以下が

さらに好ましい。ここで、メジアン粒径  $d_{50}$  は、BET比表面積測定により求めた値である。メジアン粒径  $d_{50}$  が  $0.1 \mu\text{m}$  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を均一に混合することが難しい。メジアン粒径  $d_{50}$  が  $4 \mu\text{m}$  より大きい場合、亜鉛酸化物粉末と混合後、酸素を含む雰囲気下で  $550^\circ\text{C}$  以上  $1200^\circ\text{C}$  未満の温度にて熱処理して得られる亜鉛とタングステン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を高くすることが難しい。

[0073] また、上記複酸化物は、酸化物焼結体の見かけ密度を高くする観点から、 $\text{ZnWO}_4$ 型結晶相を含むことが好ましい。

[0074] 本実施形態の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。

[0075] 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  $\text{In}_2\text{O}_3$  粉末）、タングステン酸化物粉末（たとえば  $\text{WO}_3$  粉末、 $\text{WO}_{2.72}$  粉末、 $\text{WO}_2$  粉末）、亜鉛酸化物粉末（たとえば  $\text{ZnO}$  粉末）など、酸化物焼結体を構成する金属元素または Si の酸化物粉末を準備する。なお、タングステン酸化物粉末としては  $\text{WO}_3$  粉末だけでなく、 $\text{WO}_{2.72}$  粉末、 $\text{WO}_2$  粉末などのような  $\text{WO}_3$  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、酸化物焼結体中のタングステンの原子価を 6 価および 4 価の少なくとも 1 つにする観点から、好ましい。かかる観点から、 $\text{WO}_{2.72}$  粉末および  $\text{WO}_2$  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。

[0076] また、タングステン酸化物粉末のメジアン粒径  $d_{50}$  は、 $0.1 \mu\text{m}$  以上  $4 \mu\text{m}$  以下であることが、酸化物焼結体の見かけ密度を高くする観点から、

好ましい。

[0077] 2. 原料粉末の1次混合物を調製する工程

上記原料粉末の内、タングステン酸化物粉末 ( $WO_3$ 粉末、 $WO_{2.72}$ 粉末および/または $WO_2$ 粉末) と、亜鉛酸化物粉末 ( $ZnO$ 粉末) と、を粉碎混合する。このとき、酸化物焼結体の結晶相として、 $ZnWO_4$ 型相を得たい場合は原料粉末として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、 $Zn_2W_3O_8$ 型相を得たい場合は原料粉末として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。 $ZnWO_4$ 型相を用いる方が酸化物焼結体の見かけ密度を高める観点から好ましい。原料粉末を粉碎混合する方法には、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、ビーズミルなど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。ここで、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などの乾燥方法が好ましく用いられ得る。

[0078] 3. 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

次に、得られた1次混合物を熱処理(仮焼)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 $ZnWO_4$ 型結晶相、 $Zn_2W_3O_8$ 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800℃以下である。このようにして、 $ZnWO_4$ 型結晶相または $Zn_2W_3O_8$ 型結晶相を含む仮焼粉末が得られる。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加圧された大気雰囲気もしくは酸素を25体積%以上含む酸素-窒素混合雰囲気が好ましい。また、生産性が高いことから大気圧-大気雰囲気がより好ましい。

[0079] 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 $Ln_2O_3$ 粉末とを、上記と同様の粉碎混合する方法により、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。

[0080] 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は、特に制限はないが、焼結体の見かけ密度を高くする点から、一軸プレス法、CIP（冷間静水圧処理）法、キャスト法などが好ましい。このようにして、成形体を得られる。

[0081] 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する。ホットプレス焼結法は用いないことが好ましい。成形体の焼結温度は、特に制限はないが、形成する酸化物焼結体の見かけ密度を $6.5 \text{ g/cm}^3$ より大きくする点から、 $900^\circ\text{C}$ 以上 $1200^\circ\text{C}$ 以下が好ましい。また、焼結雰囲気は、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—大気雰囲気が好ましい。このようにして、本実施形態の酸化物焼結体を得られる。

[0082] [実施形態3：スパッタターゲット]

本実施形態の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。本実施形態の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ため、特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ることができる。

[0083] 本実施形態のスパッタターゲットは、特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。

[0084] [実施形態4：半導体デバイス]

図1を参照して、本実施形態の半導体デバイス10は、実施形態1の酸化物焼結体をスパッタターゲットとして用いるスパッタ法により形成した酸化物半導体膜14を含む。本実施形態の半導体デバイスは、実施形態1の酸化物焼結体をスパッタターゲットとして用いるスパッタ法により形成した酸化

物半導体膜を含むため、高い特性を有する。

[0085] 本実施形態の半導体デバイス10は、特に限定はされないが、たとえば、実施形態1の酸化物焼結体をスパッタターゲットとして用いるスパッタ法により形成した酸化物半導体膜14をチャンネル層として含む半導体デバイス10であるTFET（薄膜トランジスタ）である。本実施形態の半導体デバイス10の一例であるTFETは、上記実施形態の酸化物焼結体をターゲットとして用いてスパッタ法により形成した酸化物半導体膜14をチャンネル層として含むため、そのOFF電流が低くなるとともに、低い駆動電圧でOFF電流に対するON電流の比が高くなる。

[0086] 本実施形態の半導体デバイス10であるTFETは、より具体的には、図1に示すように、基板11と、基板11上に配置されたゲート電極12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上にチャン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。

[0087] 本実施形態の半導体デバイス10であるTFETにおいて、低い駆動電圧でOFF電流に対するON電流の比を高くする観点から、酸化物半導体膜14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14の「W含有率」ともいう。）を1.2原子%より大きく30原子%より小さくし、酸化物半導体膜14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14の「Zn含有率」ともいう。）を1.2原子%より大きく30原子%より小さくすることが好ましい。ここで、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）により測定する。

[0088] また、上記の観点から、酸化物半導体膜14のW含有率は、2.0原子%より大きく15原子%より小さいことがより好ましく、4.0原子%より大きく12原子%より小さいことがさらに好ましい。また、上記の観点から、

酸化物半導体膜 14 の Zn 含有率は、2.0 原子%より大きく 15 原子%より小さいことがより好ましく、4.0 原子%より大きく 12 原子%より小さいことがさらに好ましい。

[0089] 酸化物半導体膜 14 の W 含有率が 1.2 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 10 である TFT において、その OFF 電流が増加してしまい、OFF 電流に対する ON 電流の比が小さくなってしまう傾向にある。酸化物半導体膜 14 の W 含有率が 30 原子%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 10 である TFT において、その ON 電流が低下するか、または、低い駆動電圧では OFF 電流に対する ON 電流の比が小さくなってしまう傾向にある。

[0090] 酸化物半導体膜 14 の Zn 含有率が 1.2 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 10 である TFT において、その OFF 電流が増加してしまい、OFF 電流に対する ON 電流の比が小さくなってしまう傾向にある。酸化物半導体膜 14 の Zn 含有率が 30 原子%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 10 である TFT において、その ON 電流が低下するか、または、低い駆動電圧では OFF 電流に対する ON 電流の比が小さくなってしまいう傾向にある。

[0091] 本実施形態の半導体デバイス 10 である TFT において、低い駆動電圧で OFF 電流に対する ON 電流の比を高くする観点から、酸化物半導体膜 14 に含まれる亜鉛に対するタングステンの原子比（以下、「W/Zn 原子比」ともいう。）は、0.5 より大きく 3.0 より小さいことが好ましく、0.8 より大きく 2.5 より小さいことがより好ましく、1.0 より大きく 2.2 より小さいことがさらに好ましい。ここで、酸化物半導体膜 14 の化学組成すなわち W/Zn 原子比は、RBS（ラザフォード後方散乱分析）により測定する。

[0092] W/Zn 原子比が 3.0 以上の場合、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10であるTFETにおいて、そのOFF電流が増加してしまい、OFF電流に対するON電流の比が小さくなってしまう。W/Zn原子比が0.5以下の場合、かかる酸化物半導体膜14をチャンネル層として含む半導体デバイス10であるTFETにおいて、そのON電流が低下するか、または、低い駆動電圧ではOFF電流に対するON電流の比が小さくなってしまう。

[0093] 本実施形態の半導体デバイス10であるTFETにおいて、そのON電流を高めるとともに、低い駆動電圧でOFF電流に対するON電流の比を高くする観点から、酸化物半導体膜14は、6価および4価の少なくとも1つの原子価を有するタングステンを含むことが好ましい。

[0094] 本実施形態の半導体デバイス10であるTFETにおいて、低い駆動電圧でOFF電流に対するON電流の比を高くする観点から、酸化物半導体膜14は、X線光電子分光法により測定される結合エネルギーが245 eV以上250 eV以下のタングステンを含むことが好ましい。

[0095] (半導体デバイスの製造方法)

図2を参照して、本実施形態の半導体デバイス10の製造方法は、特に制限はないが、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、基板11上にゲート電極12を形成する工程(図2(A))、ゲート電極12上に絶縁層としてゲート絶縁膜13を形成する工程(図2(B))と、ゲート絶縁膜13上にチャンネル層として酸化物半導体膜14を形成する工程(図2(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2(D))と、を含むことが好ましい。

[0096] 1. ゲート電極を形成する工程

図2(A)を参照して、基板11上にゲート電極12を形成する。基板11は、特に制限はないが、透明性、価格安定性、および表面平滑性を高くする点から、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などが好ましい。ゲート電極12は、特に制限はないが、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電極などが好ましい。ゲート電極12の形成方法は、特に制限はないが、基板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、スパッタ法などが好ましい。

[0097] 2. ゲート絶縁膜を形成する工程

図2(B)を参照して、ゲート電極12上に絶縁層としてゲート絶縁膜13を形成する。ゲート絶縁膜13は、特に制限はないが、絶縁性が高い点から、SiO<sub>x</sub>膜、SiN<sub>y</sub>膜などが好ましい。ゲート絶縁膜13の形成方法は、特に制限はないが、ゲート電極が形成された基板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）法などが好ましい。

[0098] 3. 酸化物半導体膜を形成する工程

図2(C)を参照して、ゲート絶縁膜13上にチャンネル層として酸化物半導体膜14を形成する。酸化物半導体膜14は、特性の高い半導体デバイス10を製造する観点から、実施形態1の酸化物焼結体をスパッタターゲットとして用いてスパッタ法により形成する。ここで、スパッタ法とは、成膜室内に、ターゲットと基板とを対向させて配置し、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（上記のゲート電極およびゲート絶縁膜が形成された基板も含む。）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。

[0099] 4. ソース電極およびドレイン電極を形成する工程

図2(D)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電極などが好ましい。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、スパッタ法などが好ましい。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、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、フォトリソグラフを使ったエッチング法による形成が好ましい。

[0100] 実施形態1の酸化物焼結体、実施形態3のスパッタターゲット、実施形態4の半導体デバイスにおける酸化物半導体膜に含まれるタングステンの原子価は、X線光電子分光法(XPS)により測定する。タングステンが6価となる $WO_3$ のタングステン4d5/2の結合エネルギーのピークは247 eV以上249 eV以下の範囲に現れ、タングステン金属およびタングステンが4価となる $WO_2$ のタングステン4d5/2の結合エネルギーのピークは、243 eV以上244 eV以下の範囲に現れる。したがって、これらの範囲に存在するピークとこれら以外の範囲に存在するピークの強度面積から、6価および4価の少なくとも1つの原子価を有するタングステンの割合を求めることができる。タングステンの全ピーク強度面積に対する6価および4価の合計ピーク強度面積割合が70%以上の場合、6価および4価の少なくとも1つの原子価を有するタングステンが主成分であると判断することができる。

[0101] 実施形態1の酸化物焼結体、実施形態3のスパッタターゲット、および実施形態4の半導体デバイス10における酸化物半導体膜14に含まれるタングステンは、主に6価をとることが、酸化物半導体膜14をチャンネル層として含む半導体デバイス10であるTFET(薄膜トランジスタ)において、そのON電流を高めるとともに、低い駆動電圧でOFF電流に対するON電流の比を高くする観点から、好ましい。

[0102] ここで、タングステンの原子価が6価であることは、X線光電子分光法により調べたタングステンの結合エネルギーが、245 eV以上250 eV以下であることから確認できる。

## 実施例

[0103] (実施例 1～実施例 8)

### 1. 粉末原料の準備

表 1 に示す種類とメジアン粒径  $d_{50}$  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  $d_{50}$  が  $1.0 \mu\text{m}$  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  $d_{50}$  が  $1.0 \mu\text{m}$  で純度が 99.99 質量%の  $\text{In}_2\text{O}_3$  粉末 (表 1 において「I」と表記した。) と、を準備した。

[0104] 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はタングステン酸化物粉末 : ZnO 粉末 = 1 : 1 とした。上記の粉碎混合の際の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。

[0105] 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、大気雰囲気中、 $650^\circ\text{C}$  の温度で 8 時間仮焼した。仮焼温度は結晶相が形成される温度であれば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、結晶相として  $\text{ZnWO}_4$  型相を含む仮焼粉末が得られた。

[0106] 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、準備した原料粉末である  $\text{In}_2\text{O}_3$  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。 $\text{In}_2\text{O}_3$  粉末の混合量は、タングステン酸化物粉末と ZnO 粉末と  $\text{In}_2\text{O}_3$  粉末とのモル混合比率が表 1 に示されるとおりとなるようにした。上記の粉碎混合の際の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。

[0107] 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℃）の静水中で190MPaの圧力で加圧成形して、直径100mmで厚さ約9mmの円板状の成形体を得た。

[0108] 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～大気雰囲気中にて表1の実施例1～実施例8に示す焼成温度で8時間焼成して、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（ $\text{In}_2\text{O}_3$ 型相）を含む酸化物焼結体を得た。

[0109] 7. 酸化物焼結体の物性評価

得られた酸化物焼結体の結晶相の同定は、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により行った。X線にはCuの $K\alpha$ 線を用いた。酸化物焼結体に存在する結晶相を表1にまとめた。

[0110] 得られた酸化物焼結体において、ビックスバイト型結晶相である $\text{In}_2\text{O}_3$ 型相が主成分であることの確認は、次のようにして行った。まず、X線回折にてビックスバイト型結晶相の存在と、それ以外の結晶相の存在を確認した。X線回折で確認される相はビックスバイト型結晶相のみの場合もあった。ビックスバイト型結晶相のみ確認された場合は、ビックスバイト型結晶相が主成分であると判断した。

[0111] X線回折にてビックスバイト型結晶相の存在と、それ以外の結晶相の存在とを確認した場合、ビックスバイト型結晶相である $\text{In}_2\text{O}_3$ 型相が主成分であることの確認は、以下のように行った。

[0112] 酸化物焼結体の一部からサンプルを採取して、サンプルの表面を研磨して平滑にした。続いて、SEM-EDXを用いて、サンプルの表面をSEMで観察し、各結晶粒子の金属元素の組成比をEDXで分析した。結晶粒子をそれらの結晶粒子の金属元素の組成比の傾向でグループ分けを行ったところ、Zn含有率とW含有率の高い結晶粒子のグループと、Zn含有率およびW含有率が非常に低くIn含有率が高い結晶粒子のグループとに分けることができた。Zn含有率およびW含有率の高い結晶粒子のグループはビックスバイ

ト型結晶相以外の結晶相であり、Zn含有率およびW含有率が非常に低くIn含有率が高い結晶粒子のグループはビックスバイト型結晶相であるIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型結晶相であると結論づけた。

[0113] 酸化物焼結体の上記測定面に占めるビックスバイト型結晶相であるIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型結晶相の面積の割合（ビックスバイト型結晶相占有率）が90%以上の場合、ビックスバイト型結晶相であるIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型結晶相が主成分と判断した。実施例1～実施例8の酸化物焼結体はいずれも、ビックスバイト型結晶相であるIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型結晶相が主成分であった。

[0114] 得られた酸化物焼結体中のインジウム、亜鉛、およびタングステンの含有量は、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W含有率（表2において「W含有率」と表記した。）およびZn含有率（表2において「Zn含有率」と表記した。）をそれぞれ原子%で算出した。結果を表2にまとめた。

[0115] 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。

得られた酸化物焼結体、スパッタターゲットに含まれるタングステンの原子価を測定する方法として、X線光電子分光法（XPS）を用いた。タングステンが6価となるWO<sub>3</sub>のタングステン4d<sub>5/2</sub>の結合エネルギーのピークは247 eV以上249 eV以下の範囲に現れ、タングステン金属およびタングステンが4価となるWO<sub>2</sub>のタングステン4d<sub>5/2</sub>の結合エネルギーのピークは243 eVから244 eVの範囲に現れる。XPSから同定されたタングステンの原子価（表2において「W原子価」と表記した。）および結合エネルギーのピーク位置（表2において「W結合エネルギー」と表記した。）を表2にまとめた。

[0116] 8. 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（76.2 mm）で厚さ5.0 mmのターゲットに加工した。

[0117] 9. 半導体デバイスの作製

(1) ゲート電極の形成

図2 (A) を参照して、まず、基板11として50mm×50mm×厚さ0.6mmの合成石英ガラス基板を準備し、その基板11上にスパッタ法によりゲート電極12として厚さ100nmのMo電極を形成した。

[0118] (2) ゲート絶縁膜の形成

図2 (B) を参照して、次に、ゲート電極12上にプラズマCVD法によりゲート絶縁膜13として厚さ200nmの非晶質のSiO<sub>x</sub>膜を形成した。

[0119] (3) 酸化物半導体膜の形成

図2 (C) を参照して、次に、ゲート絶縁膜13上に、実施例1～実施例8のそれぞれの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法により、厚さ35nmの酸化物半導体膜14を形成した。ここで、ターゲットの直径3インチ (76.2mm) の平面がスパッタ面であった。

[0120] 具体的には、スパッタリング装置 (図示せず) の成膜室内の水冷している基板ホルダ上に、上記ゲート電極12およびゲート絶縁膜13が形成された基板11をゲート絶縁膜13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13に対向するように90mmの距離で配置した。成膜室内を $6 \times 10^{-5}$ Pa程度の真空度として、ターゲットを以下のようにしてスパッタリングした。

[0121] まず、ゲート絶縁膜13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Ar (アルゴン) ガスとO<sub>2</sub> (酸素) ガスとの混合ガスを0.5Paの圧力まで導入した。混合ガス中のO<sub>2</sub>ガス含有率は20体積%であった。ターゲットに100WのDC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10分間行った。

[0122] 次に、同じターゲットに100WのDC電力を印加して、成膜室内の雰囲気そのまま維持した状態で、上記シャッターを外すことにより、ゲート絶縁膜13上に酸化物半導体膜14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されておらず、水冷がされているのみであった

。このとき、酸化物半導体膜 14 の厚さが 35 nm となるように成膜時間を設定した。このようにして、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法により酸化物半導体膜 14 が形成された。かかる酸化物半導体膜 14 は、半導体デバイス 10 である TFT（薄膜トランジスタ）においてチャネル層として機能する。

[0123] 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 14 s、ドレイン電極形成用部 14 d、およびチャネル部 14 c を形成した。ここで、ソース電極形成用部 14 s およびドレイン電極形成用部 14 d の主面の大きさを  $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ 、チャネル長さ  $C_L$ （図 1（A）および（B）ならびに図 2 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 14 c の距離をいう。）は  $20\ \mu\text{m}$ 、チャネル幅  $C_W$ （図 1（A）および（B）ならびに図 2 を参照して、チャネル幅  $C_W$  とは、チャネル部 14 c の幅をいう。）は  $40\ \mu\text{m}$  とした。チャネル部 14 c は、半導体デバイスである薄膜トランジスタ（TFT）が  $75\ \text{mm} \times 75\ \text{mm}$  の基板主面内に  $3\ \text{mm}$  間隔で縦 25 個  $\times$  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  $3\ \text{mm}$  間隔で縦 25 個  $\times$  横 25 個配置した。

[0124] 上記の酸化物半導体膜 14 の一部のエッチングは、具体的には、体積比でリン酸：酢酸：硝酸 = 87 : 10 : 3 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浸漬することにより行った。このとき、エッチング水溶液は、ホットバス内で  $45^\circ\text{C}$  に昇温されていた。

[0125] （4）ソース電極およびドレイン電極の形成

図 2（D）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。

[0126] 具体的には、酸化物半導体膜 14 のソース電極形成用部 14 s およびドレイン電極形成用部 14 d 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。酸化物半導体膜 1

4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のそれぞれの主面上に、スパッタ法により、ソース電極15である厚さが100nmのMo電極とドレイン電極16である厚さが100nmのMo電極とを互いに分離して形成した。その後、酸化物半導体膜14上のレジストを剥離した。このようなソース電極15、ドレイン電極16としてのMo電極は、半導体デバイス10である薄膜トランジスタ(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、一つのチャンネル部14cに対してソース電極15、ドレイン電極16を各1つずつ配置した。これにより、半導体デバイス10として、酸化物半導体膜14をチャンネル層として備えるTFTを製造した。

[0127] 次に、得られた半導体デバイス10であるTFTを窒素雰囲気中150°Cで1時間熱処理した。

[0128] 10. 半導体デバイスの特性評価

半導体デバイス10であるTFTの特性を以下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7V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-10Vから15V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。ソースゲート間電圧 $V_{gs}$ が-5Vのときのソースドレイン間電流 $I_{ds}$ をOFF電流と定義した。各実施例におけるOFF電流の値を表2にまとめた。表2における「OFF電流」の欄において、たとえば「E-12」とは、「 $10^{-12}$ 」を意味する。ソースゲート間電圧 $V_{gs}$ が15Vのときのソースドレイン間電流 $I_{ds}$ をON電流と定義して、OFF電流の値に対するON電流の値の比(ON電流/OFF電流比)を求め、これを表2にまとめた。表2における「ON電流/OFF電流比」の欄において、9桁とは $1 \times 10^9$ 以上 $1 \times 10^{10}$ 未満を意味し、8桁とは $1 \times 10^8$ 以上 $1 \times 10^9$ 未満を意味し、7桁とは $1 \times 10^7$ 以上 $1 \times 10^8$ 未満を意味し、6桁とは $1 \times 10^6$ 以上 $1 \times 10^7$ 未満を意味し、4桁とは $1 \times 10^4$ 以上1

× 10<sup>5</sup>未満を意味する。

[0129] T F T が備える酸化物半導体膜 1 4 中のインジウム、亜鉛、およびタングステンの含有量は、R B S（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 W 含有率および Z n 含有率をそれぞれ原子%にて算出した。また、これらの含有量に基づいて、W / Z n 原子比を算出した。結果を表 2 にまとめた。

[0130] 得られた酸化物半導体膜 1 4 に含まれるタングステンの原子価を、X 線光電子分光法（X P S）により測定した。タングステンが 6 価となる W O<sub>3</sub> のタングステン 4 d 5 / 2 の結合エネルギーのピークは 2 4 7 e V 以上 2 4 9 e V 以下に現れ、タングステン金属およびタングステンが 4 価となる W O<sub>2</sub> のタングステン 4 d 5 / 2 の結合エネルギーのピークは、2 4 3 e V 以上 2 4 4 e V 以下の範囲に現れた。X P S から同定されたタングステンの原子価（表 2 において「W 原子価」と表記した。）、結合エネルギーのピーク位置（表 2 において「W 結合エネルギー」と表記した。）を表 2 にまとめた。

[0131]

[表1]

	原料粉末						W 粒径 μm	仮焼温度 °C	仮焼 複酸化物 種類	焼結温度 °C	見かけ 密度 (g/cm <sup>3</sup> )	酸化物焼結体	
	モル混合比率			W 種類	M 種類	固溶体 の有無							
	W (%)	Z (%)	I (%)									M (%)	存在結晶相
実施例 1	3.1	3.1	93.8	0.0	WO <sub>2.72</sub>	なし	0.8	ZnWO <sub>4</sub>	1190	6.82	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有り	
実施例 2	6.2	6.2	87.6	0.0	WO <sub>2</sub>	なし	0.8	ZnWO <sub>4</sub>	1175	6.84	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有り	
実施例 3	11.2	11.2	77.6	0.0	WO <sub>3</sub>	なし	0.8	ZnWO <sub>4</sub>	1175	6.86	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有り	
実施例 4	14.3	14.3	71.4	0.0	WO <sub>3</sub>	なし	0.8	ZnWO <sub>4</sub>	1150	6.87	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnWO <sub>4</sub>	有り	
実施例 5	17.3	17.3	65.4	0.0	WO <sub>3</sub>	なし	0.8	ZnWO <sub>4</sub>	1150	6.89	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnWO <sub>4</sub>	有り	
実施例 6	24.6	24.6	50.8	0.0	WO <sub>3</sub>	なし	0.8	ZnWO <sub>4</sub>	1150	6.92	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnWO <sub>4</sub>	有り	
実施例 7	20.8	20.8	58.4	0.0	WO <sub>3</sub>	なし	0.8	ZnWO <sub>4</sub>	1100	6.90	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnWO <sub>4</sub>	有り	
実施例 8	30.4	30.4	39.2	0.0	WO <sub>3</sub>	なし	0.8	ZnWO <sub>4</sub>	1100	6.94	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnWO <sub>4</sub>	有り	
実施例 9	4.5	3.0	92.5	0.0	WO <sub>3</sub>	なし	0.8	Zn <sub>0.2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1190	6.62	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有り	
実施例 10	6.2	4.1	89.7	0.0	WO <sub>3</sub>	なし	0.8	Zn <sub>0.2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1190	6.64	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有り	
実施例 11	9.1	6.1	84.8	0.0	WO <sub>3</sub>	なし	0.8	Zn <sub>0.2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1175	6.74	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有り	
実施例 12	14.5	9.7	75.8	0.0	WO <sub>3</sub>	なし	0.8	Zn <sub>0.2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1150	6.78	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Zn <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	有り	
実施例 13	4.8	4.8	86.6	3.8	WO <sub>2.72</sub>	Al	0.8	ZnWO <sub>4</sub>	1175	6.83	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有り	
実施例 14	4.8	4.8	88.9	1.5	WO <sub>2.72</sub>	Cr	0.8	ZnWO <sub>4</sub>	1175	6.82	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有り	
実施例 15	4.8	4.8	89.9	0.5	WO <sub>2.72</sub>	Ga	0.8	ZnWO <sub>4</sub>	1175	6.81	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有り	
実施例 16	4.8	4.8	88.0	2.4	WO <sub>2.72</sub>	Ga	0.8	ZnWO <sub>4</sub>	1175	6.82	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有り	
実施例 17	4.8	4.8	86.1	4.3	WO <sub>2.72</sub>	Ga	0.8	ZnWO <sub>4</sub>	1175	6.85	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有り	
実施例 18	4.8	4.8	89.9	0.5	WO <sub>2.72</sub>	Hf	0.8	ZnWO <sub>4</sub>	1175	6.79	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有り	
実施例 19	4.8	4.8	89.4	1.0	WO <sub>2.72</sub>	V	0.8	ZnWO <sub>4</sub>	1175	6.81	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有り	
実施例 20	4.8	4.8	88.9	1.5	WO <sub>2.72</sub>	Nb	0.8	ZnWO <sub>4</sub>	1175	6.78	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有り	
実施例 21	4.8	4.8	88.4	2.0	WO <sub>2.72</sub>	Zr	0.8	ZnWO <sub>4</sub>	1175	6.82	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有り	
実施例 22	4.8	4.8	86.6	3.8	WO <sub>2.72</sub>	Mo	0.8	ZnWO <sub>4</sub>	1175	6.80	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有り	
実施例 23	4.8	4.8	87.5	2.9	WO <sub>2.72</sub>	Ta	0.8	ZnWO <sub>4</sub>	1175	6.78	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有り	
実施例 24	4.8	4.8	89.4	1.0	WO <sub>2.72</sub>	Bi	0.8	ZnWO <sub>4</sub>	1175	6.81	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有り	
比較例 1	7.1	7.1	85.8	0.0	WO <sub>3</sub>	なし	4.5	なし	なし	5.41	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有り	
比較例 2	6.9	6.9	86.2	0.0	WO <sub>3</sub>	なし	0.09	なし	なし	4.30	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有り	
比較例 3	7.0	7.0	86.0	0.0	WO <sub>3</sub>	なし	0.8	なし	なし	6.43	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有り	

[0132]

[表2]

	酸化物焼結体				酸化物半導体膜				TFT 特性		
	W含有率 (at.%)	Zn含有率 (at.%)	M含有率 (at.%)	W原子価	W結合エネルギー (eV)	W含有率 (at.%)	W/Zn 原子比	W原子価	W結合エネルギー (eV)	OFF 電流 (A)	ON 電流/ OFF 電流比 (桁)
実施例 1	1.4	1.4	0	6	247.3	1.4	1.3	6	247.5	E-12	8
実施例 2	3.2	3.0	0	6	247.8	2.9	1.5	6	248	E-13	7
実施例 3	8.2	8.3	0	6	248	7.4	4.2	6	248.2	E-13	6
実施例 4	10.3	10.1	0	6	246.4	9.3	5.1	6	246.6	E-13	6
実施例 5	14.3	14.5	0	6	245.9	12.9	7.3	6	246.1	E-13	6
実施例 6	20.6	20.8	0	6	245.6	18.5	10.4	6	245.8	E-13	6
実施例 7	16.8	17.0	0	6.4	244.6	15.1	8.5	6.4	244.8	E-13	6
実施例 8	26.4	26.9	0	6.4	243.8	23.8	13.5	6.4	244	E-13	6
実施例 9	1.6	1.6	0	4	243	1.4	1.3	4	243.2	E-12	8
実施例 10	3.2	2.1	0	4	242.2	2.9	1.1	4	242.4	E-13	7
実施例 11	6.1	4.1	0	6.4	244.2	5.5	2.0	6.4	244.4	E-13	6
実施例 12	10.5	7.0	0	6.4	244	9.5	3.5	6.4	244.2	E-13	6
実施例 13	0.8	0.8	7.2	6	246.6	0.7	0.4	6	247	E-13	8
実施例 14	0.8	0.8	2.0	6	247.1	0.7	0.4	6	247.5	E-13	8
実施例 15	0.8	0.8	0.4	6	247.4	0.7	0.4	6	247.8	E-13	9
実施例 16	0.8	0.8	4.3	6	247.6	0.7	0.4	6	248	E-13	8
実施例 17	0.8	0.8	8.1	6	246.3	0.7	0.4	6	246.7	E-13	8
実施例 18	0.8	0.8	0.7	6	247.0	0.7	0.4	6	247.4	E-13	8
実施例 19	0.8	0.8	0.4	6	246.5	0.7	0.4	6	246.9	E-13	8
実施例 20	0.8	0.8	2.2	6	246.8	0.7	0.4	6	247.2	E-12	9
実施例 21	0.8	0.8	1.8	6	247.4	0.7	0.4	6	247.8	E-12	9
実施例 22	0.8	0.8	3.4	6	247.7	0.7	0.4	6	248.1	E-12	9
実施例 23	0.8	0.8	2.0	6	246.5	0.7	0.4	6	246.9	E-12	9
実施例 24	0.8	0.8	1.6	6	247.3	0.7	0.4	6	247.7	E-12	9
比較例 1	3.1	2.9	0	3	241.1	3.0	1.6	3	241.4	E-9	4
比較例 2	2.9	2.8	0	3	241.3	2.8	1.4	3	241.5	E-9	4
比較例 3	3.0	3.2	0	3	240.8	3.1	1.4	3	241.1	E-9	4

[0133] (実施例 9 ~ 実施例 12)

1. 粉末原料の準備

表1に示す種類とメジアン粒径 $d_{50}$ 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 $d_{50}$ が $1.0\mu\text{m}$ 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 $d_{50}$ が $1.0\mu\text{m}$ で純度が99.99質量%の $\text{In}_2\text{O}_3$ 粉末(表1において「I」と表記した。)と、を準備した。

[0134] 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はタングステン酸化物粉末:ZnO粉末=3:2とした。上記の粉碎混合の際の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。

[0135] 3. 1次混合物の仮焼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、大気雰囲気中、 $950^\circ\text{C}$ の温度で5時間仮焼した。このようにして、結晶相として $\text{Zn}_2\text{W}_3\text{O}_8$ 型相を含む仮焼粉末が得られた。

[0136] 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、準備した原料粉末である $\text{In}_2\text{O}_3$ 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。 $\text{In}_2\text{O}_3$ 粉末の混合量は、タングステン酸化物粉末とZnO粉末と $\text{In}_2\text{O}_3$ 粉末とのモル混合比率が表1に示されるとおりとなるようにした。上記の粉碎混合の際の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。

[0137] 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次混合物を用い、実施例1~実施例8の場合と同様にして、直径 $100\text{mm}$ で厚さ約 $9\text{mm}$ の円板状の成形体を得た。

[0138] 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雰囲気中にて表 1 の実施例 9～実施例 12 に示す焼成温度で 8 時間焼成して、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 ( $\text{In}_2\text{O}_3$  型相) を含む酸化物焼結体を得た。

[0139] 7. 酸化物焼結体の物性評価

実施例 1～実施例 8 と同様にして、粉末 X 線回折法による結晶解析により結晶相の同定を行った。酸化物焼結体に存在する結晶相を表 1 にまとめた。また、実施例 1～実施例 8 と同様の方法によって、実施例 9～実施例 12 の酸化物焼結体はいずれも、ビックスバイト型結晶相である  $\text{In}_2\text{O}_3$  型結晶相が主成分であることを確認した。

[0140] また、実施例 1～実施例 8 と同様にして、酸化物焼結体の W 含有率および Zn 含有率、見掛け密度、タングステンの原子価、ならびに W 結合エネルギーを測定した。結果を表 2 にまとめた。

[0141] 8. ターゲットの作製

得られた酸化物焼結体を、実施例 1～実施例 8 の場合と同様に、直径 3 インチ (76.2 mm) で厚さ 5.0 mm のターゲットに加工した。

[0142] 9. 半導体デバイスの作製

実施例 1～実施例 8 の場合と同様にして、半導体デバイスである TFT を作製した。

[0143] 10. 半導体デバイスの特性評価

実施例 1～実施例 8 の場合と同様にして、OFF 電流、および OFF 電流の値に対する ON 電流の値の比を測定した。結果を表 2 にまとめた。

[0144] また、実施例 1～実施例 8 と同様にして、酸化物半導体膜 14 の W 含有率、Zn 含有率、W/Zn 原子比、酸化物半導体膜 14 に含まれるタングステンの原子価、および酸化物半導体膜 14 に含まれるタングステンの W 結合エネルギーを測定した。結果を表 2 にまとめた。

[0145] (実施例 13～実施例 24)

原料粉末の 2 次混合物の調製の際に、原料粉末として、仮焼粉末および  $\text{In}_2\text{O}_3$  粉末の他に、表 1 に示す元素 M を含む酸化物粉末 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) を添加したこと以外は、実施例 1～実施例 12 と同様にして、タングステンおよび亜鉛が固溶し、元素 M をさらに含有するピクスバイト型結晶相 ( $\text{In}_2\text{O}_3$  型相) を含む酸化物焼結体を作製した。酸化物焼結体中の M 含有率を表 2 に示した。実施例 13～実施例 24 の酸化物焼結体はいずれも、ピクスバイト型結晶相である  $\text{In}_2\text{O}_3$  型結晶相が主成分であった。得られた酸化物焼結体をターゲットに加工して、かかるターゲットを用いた DC マグネトロンスパッタ法により形成された酸化物半導体膜を含む半導体デバイスである TFT を実施例 1～実施例 12 と同様にして作製した。

[0146] 得られた酸化物焼結体および酸化物半導体膜の物性ならびに半導体デバイスである TFT の特性を表 1 および表 2 にまとめた。物性および特性の測定方法は、実施例 1～実施例 12 と同様である。

[0147] (比較例 1～比較例 3)

酸化物焼結体の作製の際、原料粉末の混合物を調製した後、仮焼をすることなく、原料粉末の混合物を成形し焼結したこと以外は、実施例 1～実施例 8 または実施例 9～実施例 12 と同様にして、酸化物焼結体を作製した。得られた酸化物焼結体をターゲットに加工して、かかるターゲットを用いた DC マグネトロンスパッタ法により形成された酸化物半導体膜を含む半導体デバイスである TFT を実施例と同様にして作製した。仮焼をすることなく、原料粉末の混合物を成形し焼結したことにより、複酸化物結晶相の生成がないことを確認した。比較例 1～比較例 3 の酸化物焼結体は、見かけ密度が  $6.5 \text{ g/cm}^3$  以下である。比較例 1～比較例 3 の間では、 $\text{WO}_{2.72}$  粉末もしくは  $\text{WO}_2$  粉末、 $\text{ZnO}$  粉末もしくは  $\text{SnO}_2$  粉末、および  $\text{In}_2\text{O}_3$  粉末のモル混合比率が異なっている。

[0148] 得られた酸化物焼結体および酸化物半導体膜の物性ならびに半導体デバイスである TFT の特性を表 2 にまとめた。物性および特性の測定方法は、実施例と同様である。

[0149] (実施例 25～実施例 28)

原料粉末の2次混合物の調製の際に、原料粉末として、仮焼粉末および $In_2O_3$ 粉末の他に、表3に示す元素Mを含む酸化物粉末( $TiO_2$ 、 $SiO_2$ )を添加したこと以外は、実施例1～実施例12と同様にして、タングステンおよび亜鉛が固溶し、元素Mをさらに含有するピックスバイト型結晶相( $In_2O_3$ 型相)を含む酸化物焼結体を作製した。酸化物焼結体中のM含有率、及びInに対する元素Mの原子比(M/In比)を表3に示した。実施例25～実施例28の酸化物焼結体はいずれも、ピックスバイト型結晶相である $In_2O_3$ 型結晶相が主成分であった。得られた酸化物焼結体をターゲットに加工して、かかるターゲットを用いたDCマグネトロンスパッタ法により形成された酸化物半導体膜を含む半導体デバイスであるTFEを実施例1～実施例12と同様にして作製した。

[0150] 得られた酸化物焼結体および酸化物半導体膜の物性ならびに半導体デバイスであるTFEの特性を表3にまとめた。物性および特性の測定方法は、実施例1～実施例12と同様である。

[0151] また、実施例25～実施例28については次の手順で酸化物半導体膜の電気抵抗率を測定した。まず、実施例1～実施例8の「9. 半導体デバイスの作製 (3) 酸化物半導体膜の形成」に記載の方法と同様にして酸化物半導体膜を形成した(酸化物半導体膜形成後のエッチングは行わなかった)。得られた酸化物半導体膜について、四端子法により電気抵抗率を測定した。この際、電極材としてMo電極を電極間隔が10mmとなるようにスパッタリング法により形成し、外側の電極同士に-40Vから+40Vまでの電圧を掃印し、電流を流しながら、内側の電極間の電圧を測定して、電気抵抗率を算出した。結果を表3に示す。電気抵抗率を、酸化物半導体として用いることができる $1 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ 以上とするためには、添加する元素MがSiである場合、 $Si/In$ 原子数比は0.007より小さいことが好ましく、また、添加する元素MがTiである場合、 $Ti/In$ 原子数比は0.004より小さいことが好ましかった。電気抵抗率の増大に伴いOFF電流の減少がみられ、TFE特性が向上し、 $1 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ 未満の場合、OFF電流が高い

傾向にあった。

[0152] [表3]

	原料粉末						酸化物焼結体				酸化物半導体膜				TFT 特性					
	モル混合比率			W 種類	M 種類	W 粒径 $\mu\text{m}$	仮焼温度 $^{\circ}\text{C}$	仮焼 複酸化物 種類	焼結温度 $^{\circ}\text{C}$	見かけ 密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	存在結晶相	固溶体 の有無	W 含有率 (at.%)	Zn 含有率 (at.%)	W/Zn 原子比	W 結合 エネルギー (eV)	OFF 電流 (A)	ON 電流/OFF 電流 比 (桁)	電気 抵抗率 ( $\Omega\text{m}$ )	
	W (%)	Z (%)	I (%)																	M (%)
実施例 25	4.8	4.8	88.0	2.4	$\text{WO}_{2.72}$	Ti	0.8	650	$\text{ZnWO}_4$	1175	6.85	$\text{In}_2\text{O}_3$	有り	0.8	0.4	1.8	246.5	$6 \times 10^{-8}$	8	10
実施例 26	4.8	4.8	89.8	0.6	$\text{WO}_{2.72}$	Ti	0.8	650	$\text{ZnWO}_4$	1175	6.85	$\text{In}_2\text{O}_3$	有り	0.8	0.4	1.8	246.5	$1 \times 10^{-13}$	8	$8 \times 10^2$
実施例 27	4.8	4.8	89.4	1.0	$\text{WO}_{2.72}$	Si	0.8	650	$\text{ZnWO}_4$	1175	6.80	$\text{In}_2\text{O}_3$	有り	0.8	0.4	1.8	246.2	$1 \times 10^{-13}$	8	$8 \times 10^2$
実施例 28	4.8	4.8	90.2	0.2	$\text{WO}_{2.72}$	Si	0.8	650	$\text{ZnWO}_4$	1175	6.85	$\text{In}_2\text{O}_3$	有り	0.8	0.4	1.8	246.5	$6 \times 10^{-8}$	8	10

[0153] 今回開示された実施の形態および実施例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、上記した説明でなくて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

[0154] 10 半導体デバイス、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。

## 請求の範囲

- [請求項1] インジウムと、タングステンと、亜鉛と、を含む酸化物焼結体であって、
- ビックスバイト型結晶相を主成分として含み、見かけ密度が $6.5 \text{ g/cm}^3$ より大きく $7.1 \text{ g/cm}^3$ 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 $1.2$ 原子%より大きく $30$ 原子%より小さく、
- 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%より大きく $30$ 原子%より小さい酸化物焼結体。
- [請求項2] 前記ビックスバイト型結晶相は、インジウム酸化物を主成分として含み、前記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タングステンおよび亜鉛を含む請求項1に記載の酸化物焼結体。
- [請求項3] アルミニウム、チタン、クロム、ガリウム、ハフニウム、ジルコニウム、シリコン、モリブデン、バナジウム、ニオブ、タンタル、およびビスマスからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素をさらに含み、
- 前記酸化物焼結体中におけるインジウム、タングステン、亜鉛および前記元素の合計に対する前記元素の含有率が $0.1$ 原子%以上 $10$ 原子%以下である請求項1または請求項2に記載の酸化物焼結体。
- [請求項4] 前記酸化物焼結体中における、インジウムに対するシリコンの原子比が $0.007$ より小さい、請求項3に記載の酸化物焼結体。
- [請求項5] 前記酸化物焼結体中における、インジウムに対するチタンの原子比が $0.004$ より小さい、請求項3または請求項4に記載の酸化物焼結体。
- [請求項6]  $6$ 価および $4$ 価の少なくとも1つの原子価を有するタングステンを含む請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の酸化物焼結体。

- [請求項7] X線光電子分光法により測定される結合エネルギーが245 eV以上250 eV以下のタングステンを含む請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の酸化物焼結体。
- [請求項8] 請求項1から請求項7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9] 請求項8に記載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半導体デバイス。
- [請求項10] 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1.2原子%より大きく30原子%より小さく、  
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1.2原子%より大きく30原子%より小さい請求項9に記載の半導体デバイス。
- [請求項11] 前記酸化物半導体膜中における、亜鉛に対するタングステンの原子比が0.5より大きく3.0より小さい請求項9または請求項10に記載の半導体デバイス。
- [請求項12] 前記酸化物半導体膜中における、インジウムに対するシリコンの原子比が0.007より小さく、かつ前記酸化物半導体膜の電気抵抗率が $1 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ 以上である請求項9から請求項11のいずれか1項に記載の半導体デバイス。
- [請求項13] 前記酸化物半導体膜中における、インジウムに対するチタンの原子比が0.004より小さく、かつ前記酸化物半導体膜の電気抵抗率が $1 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ 以上である請求項9から請求項12のいずれか1項に記載の半導体デバイス。
- [請求項14] 前記酸化物半導体膜は、6価および4価の少なくとも1つの原子価を有するタングステンを含む請求項9から請求項13のいずれか1項に記載の半導体デバイス。
- [請求項15] 前記酸化物半導体膜は、X線光電子分光法により測定される結合エ

エネルギーが245 eV以上250 eV以下のタングステンを含む請求項9から請求項13のいずれか1項に記載の半導体デバイス。

[請求項16] 請求項1から請求項6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、前記仮焼成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み酸化物焼結体の製造方法。

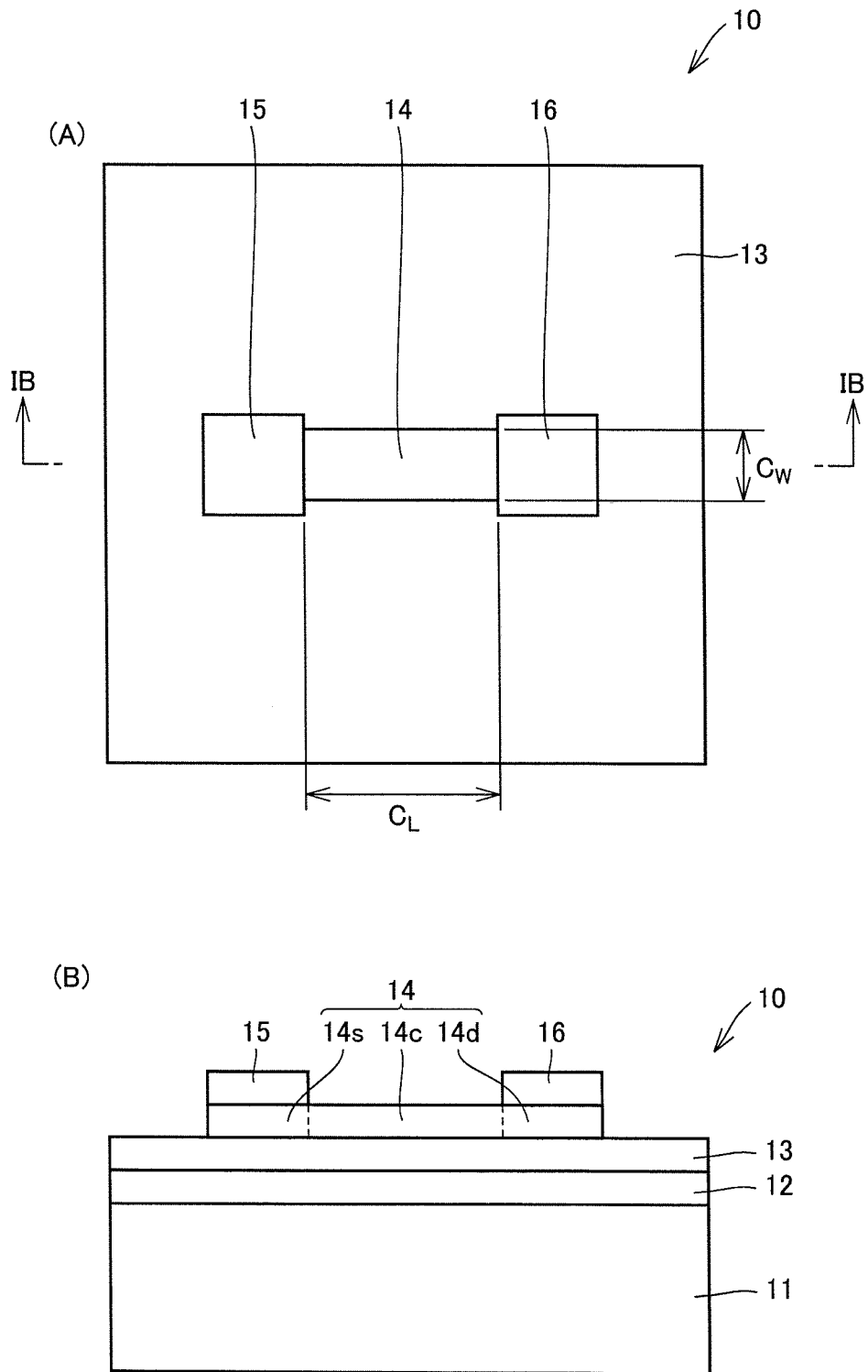
[請求項17] 前記タングステン酸化物粉末は、 $WO_3$ 結晶相、 $WO_2$ 結晶相、および $WO_{2.72}$ 結晶相からなる群より選ばれる少なくとも1種の結晶相を含む請求項16に記載の酸化物焼結体の製造方法。

[請求項18] 前記タングステン酸化物粉末のメジアン粒径 $d_{50}$ が、 $0.1\ \mu m$ 以上 $4\ \mu m$ 以下である請求項16または請求項17に記載の酸化物焼結体の製造方法。

[請求項19] 前記複酸化物が $ZnWO_4$ 型結晶相を含む請求項16から請求項18のいずれか1項に記載の酸化物焼結体の製造方法。

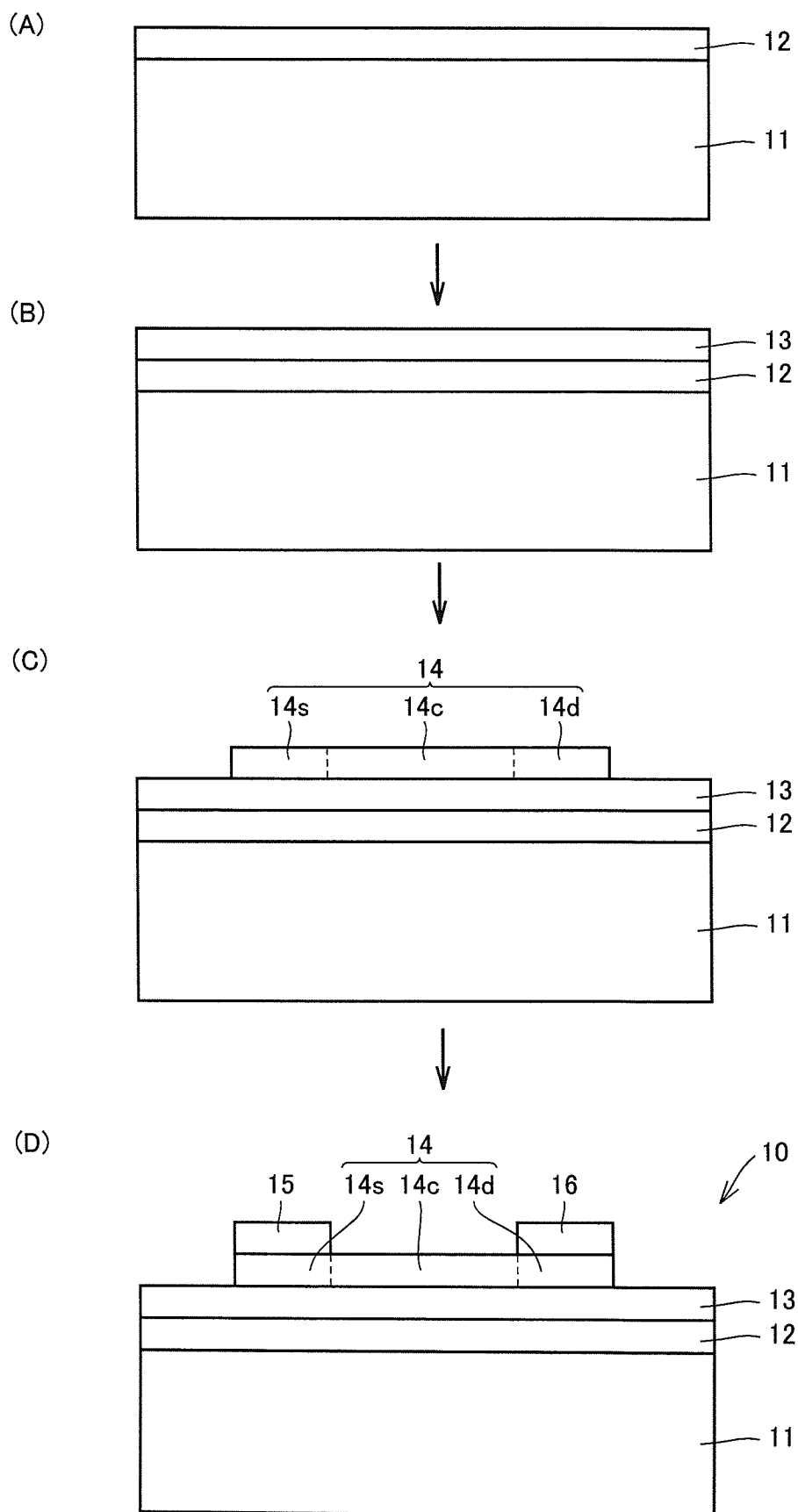
[図1]

FIG.1



[図2]

FIG.2



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2015/058061

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C04B35/00(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, H01L21/336(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, H01L21/28, 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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2005-314131 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 10 November 2005 (10.11.2005), paragraphs [0098] to [0109] & US 2005/0239660 A1 & KR 10-2006-0046691 A & CN 1690011 A & TW 200538395 A	1, 2, 6-8 9, 10, 12-15 3-5, 11, 16-19
Y	JP 2010-251604 A (Bridgestone Corp.), 04 November 2010 (04.11.2010), paragraphs [0052] to [0056] & US 2012/0037897 A1 & WO 2010/119952 A1 & EP 2421048 A1 & KR 10-2012-0004526 A & CN 102460712 A	9, 10, 12-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 25 May 2015 (25.05.15)	Date of mailing of the international search report 16 June 2015 (16.06.15)
---	---

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/JP2015/058061

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-091265 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 25 March 2004 (25.03.2004), paragraphs [0078] to [0110] & US 2004/0040414 A1 & TW 200403189 A & KR 10-2004-0019865 A & CN 1479321 A	1-19
A	JP 2002-275623 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 25 September 2002 (25.09.2002), paragraphs [0026] to [0036] (Family: none)	1-19
A	JP 2006-193363 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 27 July 2006 (27.07.2006), claims 1 to 6; paragraphs [0001], [0082] (Family: none)	1-19
A	JP 2006-160535 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 22 June 2006 (22.06.2006), claims 1, 2; paragraphs [0001], [0074] (Family: none)	1-19

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, H01L21/336(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, H01L21/28, 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 1971-2015年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2015年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2015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）

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 2005-314131 A（住友金属鉱山株式会社）2005.11.10, 【0098】 - 【0109】 & US 2005/0239660 A1 & KR 10-2006-0046691 A & CN 1690011 A & TW 200538395 A	1, 2, 6-8 9, 10, 12-15 3-5, 11, 16-19
Y	JP 2010-251604 A（株式会社ブリヂストン）2010.11.04, 【0052】 - 【0056】 & US 2012/0037897 A1 & WO 2010/119952 A1 & EP 2421048 A1 & KR 10-2012-0004526 A & CN 102460712 A	9, 10, 12-15
A	JP 2004-091265 A（住友金属鉱山株式会社）2004.03.25, 【007	1-19

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 25.05.2015	国際調査報告の発送日 16.06.2015
--------------------------	--------------------------

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） 末松 佳記 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4T	3443
--	---	----	------

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
	8】－【0110】 & US 2004/0040414 A1 & TW 200403189 A & KR 10-2004-0019865 A & CN 1479321 A	
A	JP 2002-275623 A (住友金属鉱山株式会社) 2002.09.25, 【0026】－【0036】 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2006-193363 A (住友金属鉱山株式会社) 2006.07.27, 請求項1-6, 【0001】, 【0082】 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2006-160535 A (住友金属鉱山株式会社) 2006.06.22, 請求項1, 2, 【0001】, 【0074】 (ファミリーなし)	1-19