

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

氧化物燒結體及其製造方法、濺鍍靶、及半導體裝置

【技術領域】

本發明係關於一種可較佳地用作用以利用濺鍍法形成氧化物半導體膜之濺鍍靶的氧化物燒結體及其製造方法、包含氧化物燒結體之濺鍍靶、及包含使用濺鍍靶利用濺鍍法形成之氧化物半導體膜的半導體裝置。

【先前技術】

作為於液晶顯示裝置、薄膜EL(電致發光)顯示裝置、有機EL顯示裝置等中作為半導體裝置即TFT(薄膜電晶體)之通道層而發揮功能的半導體膜，先前主要使用非晶矽膜。

然而，近年來，作為此種半導體膜，以In-Ga-Zn系複合氧化物(以下，亦稱為IGZO)為主成分之氧化物半導體膜由於與非晶矽膜相比載子之移動率較大之優點而被矚目。

例如，日本專利特開2008-199005號公報(專利文獻1)揭示：該以IGZO為主成分之氧化物半導體膜係藉由使用氧化物燒結體作為靶之濺鍍法而形成。

又，日本專利特開2008-192721號公報(專利文獻2)揭示：藉由使用包含鈦或鎢與銮之靶之濺鍍法而形成通道層，藉此獲得動作特性優異之TFT。

又，日本專利特開2006-347807號公報(專利文獻3)中，作為於利用電子束蒸鍍法、離子鍍法、高密度電漿輔助蒸鍍法等真空蒸鍍法形成氧化物透明導電膜時較佳地使用之材料，揭示一種氧化物燒結體，

其含有固溶有鎢之銦氧化物，且以鎢相對於銦之原子數比計含有0.001以上且0.034以下，密度(視密度)為 4.0 g/cm^3 以上且 6.5 g/cm^3 以下。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2008-199005號公報

[專利文獻2]日本專利特開2008-192721號公報

[專利文獻3]日本專利特開2006-347807號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

日本專利特開2008-199005號公報(專利文獻1)所揭示之包含以IGZO為主成分之氧化物半導體膜作為通道層之半導體裝置即TFT(薄膜電晶體)中，由於使用以市場價格較高之金屬鎘為原料之氧化鎘作為原料，因此，存在製造成本較高之問題。

又，日本專利特開2008-192721號公報(專利文獻2)所揭示之包含使用靶製作之氧化物半導體膜作為通道層之TFT中，存在如下問題：OFF電流較高而為 1×10^{-11} A左右，若不使驅動電壓高至40 V左右，則無法使ON電流相對於OFF電流之比充分地變大。

又，日本專利特開2006-347807號公報(專利文獻3)所揭示之氧化物燒結體由於密度(視密度)較小而為 6.5 g/cm^3 以下，因此，存在無法用作用以形成氧化物半導體膜之最佳方法即濺鍍法之濺鍍靶的問題。

因此，本發明之目的在於解決上述問題，提供一種可較佳地用作用以利用濺鍍法形成特性較高之半導體裝置之氧化物半導體膜之濺鍍靶的氧化物燒結體及其製造方法、包含氧化物燒結體之濺鍍靶、及包含使用濺鍍靶利用濺鍍法形成之氧化物半導體膜的半導體裝置。

[解決問題之技術手段]

本發明之一態樣之氧化物燒結體係包含銦、鎢、及鋅者，且包含

方鐵錳礦型結晶相作為主成分，視密度大於 6.5 g/cm^3 且為 7.1 g/cm^3 以下，上述氧化物燒結體中之錳相對於銮、錳及鋅之合計之含有率大於1.2原子%且小於30原子%，上述氧化物燒結體中之鋅相對於銮、錳及鋅之合計之含有率大於1.2原子%且小於30原子%。

本發明之另一態樣之濺鍍靶包含上述態樣之氧化物燒結體。

本發明之進而另一態樣之半導體裝置包含使用上述態樣之濺鍍靶利用濺鍍法而形成之氧化物半導體膜。

本發明之進而另一態樣之氧化物燒結體之製造方法係上述態樣之氧化物燒結體之製造方法，其包括：製備鋅氧化物粉末與錳氧化物粉末之1次混合物之步驟、藉由對1次混合物進行熱處理而形成煅燒粉末之步驟、製備包含煅燒粉末之原料粉末之2次混合物之步驟、藉由使2次混合物成形而形成成形體之步驟、及藉由對成形體進行燒結而形成氧化物燒結體之步驟；且形成煅燒粉末之步驟包括：藉由於含氧環境下以 550°C 以上且未達 1200°C 之溫度對1次混合物進行熱處理，而形成包含鋅及錳之多氧化物粉末作為煅燒粉末。

[發明之效果]

根據上述內容，可提供一種可較佳地用作用以利用濺鍍法形成特性較高之半導體裝置之氧化物半導體膜之濺鍍靶的氧化物燒結體及其製造方法、包含氧化物燒結體之濺鍍靶、及包含使用濺鍍靶利用濺鍍法形成之氧化物半導體膜的半導體裝置。

【圖式簡單說明】

圖1係表示本發明之一態樣之半導體裝置之一例之概略圖，(A)表示概略俯視圖，(B)表示(A)所示之IB-IB線之概略剖視圖。

圖2(A)~(D)係表示本發明之一態樣之半導體裝置之製造方法之一例之概略剖視圖。

【實施方式】

<本發明之實施形態之說明>

[1]本發明之一實施形態即氧化物燒結體係包含銦、鎢、及鋅者，且包含方鐵錳礦型結晶相作為主成分，視密度大於 6.5 g/cm^3 且為 7.1 g/cm^3 以下。本實施形態之氧化物燒結體包含方鐵錳礦型結晶相作為主成分，視密度大於 6.5 g/cm^3 且為 7.1 g/cm^3 以下，因此，可較佳地用作用以利用濺鍍法形成特性較高之半導體裝置之氧化物半導體膜之濺鍍靶。

於本實施形態之氧化物燒結體中，氧化物燒結體中之鎢相對於銦、鎢及鋅之合計之含有率大於1.2原子%且小於30原子%，氧化物燒結體中之鋅相對於銦、鎢及鋅之合計之含有率大於1.2原子%且小於30原子%。藉此，於包含使用包含該氧化物燒結體之濺鍍靶所形成之氧化物半導體膜作為通道層之半導體裝置中，可以較低之驅動電壓提高ON電流相對於OFF電流之比。

[2]於本實施形態之氧化物燒結體中，方鐵錳礦型結晶相可包含銦氧化物作為主成分，且包含固溶於方鐵錳礦型結晶相之至少一部分之鎢及鋅。藉此，於包含使用包含該氧化物燒結體之濺鍍靶所形成之氧化物半導體膜作為通道層之半導體裝置中，可以較低之驅動電壓提高ON電流相對於OFF電流之比。

[3]本實施形態之氧化物燒結體可進而包含選自由鋁、鈦、鉻、鎵、鉛、銦、矽、鋁、釩、鈮、鉭、及鉍所組成之群中之至少1種元素。於此情形時，氧化物燒結體中之上述元素相對於銦、鎢、鋅及上述元素之合計之含有率可為0.1原子%以上且10原子%以下。藉此，於包含使用包含該氧化物燒結體之濺鍍靶所形成之氧化物半導體膜作為通道層之半導體裝置中，可以較低之驅動電壓提高ON電流相對於OFF電流之比。

[4]於本實施形態之氧化物燒結體包含上述元素之情形時，氧化物

燒結體中矽相對於銮之原子比(原子數比)可為小於0.007之值。藉此，可提高使用包含該氧化物燒結體之濺鍍靶所形成之氧化物半導體膜之電阻率。

[5]於本實施形態之氧化物燒結體包含上述元素之情形時，氧化物燒結體中鈦相對於銮之原子比(原子數比)可為小於0.004之值。藉此，可提高使用包含該氧化物燒結體之濺鍍靶所形成之氧化物半導體膜之電阻率。

[6]本實施形態之氧化物燒結體可包含具有6價及4價之至少1個原子價之鎢。藉此，於包含使用包含該氧化物燒結體之濺鍍靶所形成之氧化物半導體膜作為通道層之半導體裝置中，可以較低之驅動電壓提高ON電流相對於OFF電流之比。

[7]本實施形態之氧化物燒結體可包含藉由X射線光電子光譜法所測定之鍵結能為245 eV以上且250 eV以下之鎢。藉此，於包含使用包含該氧化物燒結體之濺鍍靶所形成之氧化物半導體膜作為通道層之半導體裝置中，可以較低之驅動電壓提高ON電流相對於OFF電流之比。

[8]本發明之另一實施形態即濺鍍靶包含上述實施形態之氧化物燒結體。本實施形態之濺鍍靶由於包含上述實施形態之氧化物燒結體，因此可較佳地用以利用濺鍍法形成特性較高之半導體裝置之氧化物半導體膜。

[9]本發明之進而另一實施形態即半導體裝置包含使用上述實施形態之濺鍍靶利用濺鍍法而形成之氧化物半導體膜。本實施形態之半導體裝置由於包含使用上述實施形態之濺鍍靶利用濺鍍法而形成之氧化物半導體膜，因此可顯示較高之特性。此處所述之所謂半導體裝置，並無特別限制，包含使用上述實施形態之濺鍍靶利用濺鍍法而形成之氧化物半導體膜作為通道層之TFT(薄膜電晶體)為較佳之例。

[10]於本實施形態之半導體裝置中，可使氧化物半導體膜中之鎢

相對於銮、鎢及鋅之合計之含有率大於1.2原子%且小於30原子%，且使氧化物半導體膜中之鋅相對於銮、鎢及鋅之合計之含有率大於1.2原子%且小於30原子%。藉此，於包含氧化物半導體膜作為通道層之半導體裝置中，可以較低之驅動電壓提高ON電流相對於OFF電流之比。

[11]於本實施形態之半導體裝置中，可使氧化物半導體膜中之鎢相對於鋅之原子比大於0.5且小於3.0。藉此，於包含氧化物半導體膜作為通道層之半導體裝置中，可以較低之驅動電壓提高ON電流相對於OFF電流之比。

[12]於本實施形態之半導體裝置中，氧化物半導體膜中之矽相對於銮之原子比可為小於0.007之值。藉此，可將氧化物半導體膜之電阻率提高至 $1 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ 以上。

[13]於本實施形態之半導體裝置中，氧化物半導體膜中之鈦相對於銮之原子比可為小於0.004之值。藉此，可將氧化物半導體膜之電阻率提高至 $1 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ 以上。

[14]於本實施形態之半導體裝置中，氧化物半導體膜可包含具有6價及4價之至少1個原子價之鎢。藉此，於包含氧化物半導體膜作為通道層之半導體裝置中，可以較低之驅動電壓提高ON電流相對於OFF電流之比。

[15]於本實施形態之半導體裝置中，氧化物半導體膜可包含藉由X射線光電子光譜法所測定之鍵結能為245 eV以上且250 eV以下之鎢。藉此，於包含氧化物半導體膜作為通道層之半導體裝置中，可以較低之驅動電壓提高ON電流相對於OFF電流之比。

[16]本發明之進而另一實施形態即氧化物燒結體之製造方法係上述實施形態之氧化物燒結體之製造方法，其包括：製備鋅氧化物粉末與鎢氧化物粉末之1次混合物之步驟、藉由對1次混合物進行熱處理而形成煅燒粉末之步驟、製備包含煅燒粉末之原料粉末之2次混合物之步

驟、藉由使2次混合物成形而形成成形體之步驟、及藉由對成形體進行燒結而形成氧化物燒結體之步驟；形成煅燒粉末之步驟包括：藉由於含氧環境下以 550°C 以上且未達 1200°C 之溫度對1次混合物進行熱處理，而形成包含鋅及鎢之多氧化物粉末作為煅燒粉末。根據本實施形態之氧化物燒結體之製造方法，於形成煅燒粉末之步驟中，包括：將鋅氧化物粉末與鎢氧化物粉末混合，並於含氧環境下以 550°C 以上且未達 1200°C 之溫度進行熱處理，藉此而形成包含鋅及鎢之多氧化物粉末；因此，氧化物燒結體之視密度變高，獲得可較佳地用作濺鍍靶之氧化物燒結體。

[17]於本實施形態之氧化物燒結體之製造方法中，鎢氧化物粉末可包含選自由 WO_3 結晶相、 WO_2 結晶相、及 $\text{WO}_{2.72}$ 結晶相所組成之群中之至少1種結晶相。藉此，氧化物燒結體之視密度變高，獲得可較佳地用作濺鍍靶之氧化物燒結體。

[18]於本實施形態之氧化物燒結體之製造方法中，鎢氧化物粉末之中值粒徑 d_{50} 可為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上且 $4\ \mu\text{m}$ 以下。藉此，氧化物燒結體之視密度變高，獲得可較佳地用作濺鍍靶之氧化物燒結體。

[19]於本實施形態之氧化物燒結體之製造方法中，上述多氧化物可包含 ZnWO_4 型結晶相。藉此，氧化物燒結體之視密度變高，獲得可較佳地用作濺鍍靶之氧化物燒結體。

<本發明之實施形態之詳細內容>

[實施形態1：氧化物燒結體]

本實施形態之氧化物燒結體係包含銮、鎢、及鋅者，且包含方鐵錳礦型結晶相作為主成分，視密度大於 $6.5\ \text{g/cm}^3$ 且為 $7.1\ \text{g/cm}^3$ 以下。本實施形態之氧化物燒結體由於包含方鐵錳礦型結晶相作為主成分，且視密度大於 $6.5\ \text{g/cm}^3$ 且為 $7.1\ \text{g/cm}^3$ 以下，因此可較佳地用作用以利用濺鍍法形成特性較高之半導體裝置之氧化物半導體膜的濺鍍靶。

於本說明書中，所謂「方鐵錳礦型結晶相」，係指方鐵錳礦結晶相、以及包含與方鐵錳礦結晶相同樣之晶體結構之相，為於方鐵錳礦結晶相之至少一部分包含銦(In)以外之金屬元素及矽(Si)之至少1種元素之相之總稱。方鐵錳礦結晶相係銦氧化物(In_2O_3)之結晶相之1種，係指JCPDS Card之6-0416所規定之晶體結構，亦稱為稀土類氧化物C型相(或C-稀土結構相)。

方鐵錳礦型結晶層可藉由X射線繞射進行鑑定。即，可藉由X射線繞射確認方鐵錳礦型結晶相之存在，並測定各面間隔。

又，所謂「包含方鐵錳礦型結晶相作為主成分」，意指於氧化物燒結體中方鐵錳礦型結晶相所占之比率(下述之方鐵錳礦型結晶相佔有率)為90%以上之情形。氧化物燒結體有包含無法避免混入之結晶相等其他結晶相之情況。方鐵錳礦型結晶相與其以外之結晶相之判別方法如下。

首先，藉由X射線繞射確認方鐵錳礦型結晶相之存在與其以外之結晶相之存在。亦存在藉由X射線繞射所確認之相僅為方鐵錳礦型結晶相之情形。於僅確認到方鐵錳礦型結晶相之情形時，判斷方鐵錳礦型結晶相為主成分。

於藉由X射線繞射確認方鐵錳礦型結晶相之存在與其以外之結晶相之存在之情形時，自氧化物燒結體之一部分採取樣品，研磨樣品之表面而使其變得平滑。繼而，使用SEM-EDX(附帶能量分散型螢光X射線分析儀之掃描型二次電子顯微鏡)，利用SEM(掃描型二次電子顯微鏡)觀察樣品之表面，利用EDX(能量分散型螢光X射線分析儀)分析各晶粒之金屬元素之組成比。根據該等晶粒之金屬元素之組成比之傾向對晶粒進行分組。具體而言，可分為Zn含有率較高、或W含有率較高、或其兩者均較高之晶粒組、與Zn含有率及W含有率非常低而In含有率較高之晶粒組。結論為：Zn含有率較高、或W含有率較高、或其兩者

均較高之晶粒組為其他結晶相，Zn含有率及W含有率非常低而In含有率較高之晶粒組為作為方鐵錳礦型結晶相之 In_2O_3 型相。

氧化物燒結體中之方鐵錳礦型結晶相佔有率被定義為方鐵錳礦型結晶相占氧化物燒結體之上述測定面之面積比率(百分率)。因此，本實施形態之氧化物燒結體中，方鐵錳礦型結晶相為主成分，上文所定義之方鐵錳礦型結晶相佔有率為90%以上。

又，本實施形態之氧化物燒結體之視密度大於 6.5 g/cm^3 且為 7.1 g/cm^3 以下。相對於此，日本專利特開2006-347807號公報中所揭示之氧化物燒結體之視密度為 4.0 g/cm^3 以上且 6.5 g/cm^3 以下，與本實施形態之氧化物燒結體相比，燒結體之視密度較低。

關於本實施形態之氧化物燒結體之主成分即方鐵錳礦型結晶相之理論密度，若考慮到由銮氧化物形成之方鐵錳礦結晶相之理論密度為 7.28 g/cm^3 之情況、及於該方鐵錳礦結晶相之至少一部分分別以1.2原子%~30原子%之比率置換固溶有鎢及鋅之情況，則認為最小為 7.19 g/cm^3 ，最大為 7.24 g/cm^3 。如此，關於燒結體之視密度相對於理論密度之百分率、即燒結體之相對密度，日本專利特開2006-347807號公報所揭示之氧化物燒結體較低而為55.2%以上90.4%以下，相對於此，本實施形態之氧化物燒結體極高而大於90.4%且為99.0%以下。

於將燒結體用作濺鍍靶之情形時，該燒結體之視密度越高越理想。燒結體之視密度較低意味著燒結體中存在大量空孔。濺鍍靶於使用時係一面經氫離子蝕刻表面一面使用。因此，若燒結體中存在空孔，則空孔會於成膜期間露出而釋出內部之氣體，因此，自靶釋出之氣體會混入所析出之氧化物半導體薄膜中，而膜特性劣化。又，已知，若燒結體之視密度較低，則成膜時會於靶上生成被稱為結核之銮之絕緣體，會阻礙良好之濺鍍放電，就該觀點而言，亦期待提高燒結體之視密度。

即，本實施形態之氧化物燒結體由於視密度較大而為大於 6.5 g/cm^3 且為 7.1 g/cm^3 以下，因此，可較佳地用作用以利用濺鍍法形成特性較高之半導體裝置之氧化物半導體膜之濺鍍靶。

於本實施形態之氧化物燒結體中，氧化物燒結體中之鎢相對於銦、鎢及鋅之合計之含有率(以下，亦稱為氧化物燒結體之「W含有率」)大於1.2原子%且小於30原子%，氧化物燒結體中之鋅相對於銦、鎢及鋅之合計之含有率(以下，亦稱為氧化物燒結體之「Zn含有率」)大於1.2原子%且小於30原子%。根據該氧化物燒結體，於包含使用其而形成之氧化物半導體膜作為通道層之半導體裝置(例如，TFT)中，可以較低之驅動電壓提高ON電流相對於OFF電流之比。

又，就上述觀點而言，氧化物燒結體之W含有率較佳為大於2.0原子%且低於15原子%，更佳為大於4.0原子%且小於12原子%。又，就上述觀點而言，氧化物燒結體之Zn含有率較佳為大於2.0原子%且低於15原子%，更佳為大於4.0原子%且小於12原子%。

於氧化物燒結體之W含有率為1.2原子%以下之情形時，於包含使用該氧化物燒結體而形成之氧化物半導體膜作為通道層之半導體裝置(例如，TFT)中，其OFF電流增加，ON電流相對於OFF電流之比變小。於氧化物燒結體之W含有率為30原子%以上之情形時，於包含使用該氧化物燒結體而形成之氧化物半導體膜作為通道層之半導體裝置中，其ON電流降低，或者，於較低之驅動電壓下ON電流相對於OFF電流之比變小。

於氧化物燒結體之Zn含有率為1.2原子%以下之情形時，於包含使用該氧化物燒結體而形成之氧化物半導體膜作為通道層之半導體裝置中，其OFF電流增加，ON電流相對於OFF電流之比變小。於氧化物燒結體之Zn含有率為30原子%以上之情形時，於包含使用該氧化物燒結體而形成之氧化物半導體膜作為通道層之半導體裝置中，其ON電流降

低，或者，於較低之驅動電壓下ON電流相對於OFF電流之比變小。

於本實施形態之氧化物燒結體中，方鐵錳礦型結晶相較佳為包含銦氧化物作為主成分，且包含固溶於方鐵錳礦型結晶相之至少一部分之鎢及鋅。根據該氧化物燒結體，於包含使用其而形成之氧化物半導體膜作為通道層之半導體裝置(例如，TFT)中，可以較低之驅動電壓提高ON電流相對於OFF電流之比。

於本實施形態之氧化物燒結體中，所謂「方鐵錳礦型結晶相包含銦氧化物作為主成分，且於其至少一部分固溶有鎢及鋅」，意指於具有方鐵錳礦結晶相之銦氧化物之晶格中之至少一部分，鎢及鋅以置換型而固溶之形態、或以插入型而固溶於晶格間之形態、或以置換型與插入型兩種形態而固溶之形態。

於本實施形態之氧化物燒結體中，若鎢及鋅固溶於方鐵錳礦型結晶相之至少一部分，則較JCPDS Card之6-0416所規定之面間隔變寬或變窄。於X射線繞射中，波峰位置向高角度側偏移或者向低角度側偏移。確認該波峰移位，並且藉由SEM-EDX(附帶能量分散型螢光X射線分析儀之掃描型二次電子顯微鏡)或TEM-EDX(附帶能量分散型螢光X射線分析儀之穿透式二次電子顯微鏡)進行面分析而確認存在銦、鎢、及鋅混合存在之區域時，可推定方鐵錳礦型結晶相中固溶有鎢及鋅。

或者，利用ICP(電感耦合電漿)質量分析、SEM-EDX、其他元素鑑定方法進行存在元素之鑑定，雖然與銦一併確認到鋅及鎢之存在，但憑藉未於X射線繞射中確認到鋅之氧化物、鎢之氧化物、鋅與鎢之多氧化物，而亦可判斷鎢或鋅固溶於方鐵錳礦型結晶相。

本實施形態之氧化物燒結體可進而含有選自由鋁(Al)、鈦(Ti)、鉻(Cr)、鎵(Ga)、鈦(Hf)、鋯(Zr)、矽(Si)、鉬(Mo)、釩(V)、鈮(Nb)、鉭(Ta)、及鉍(Bi)所組成之群中之至少1種元素M。於此情形時，氧化物燒結體中之元素M相對於銦(In)、鎢(W)、鋅(Zn)及元素(M)之合計之含

有率(以下，亦稱為氧化物燒結體之「M含有率」)較佳為0.1原子%以上且10原子%以下。根據該氧化物燒結體，於包含使用其而形成之氧化物半導體膜作為通道層之半導體裝置(例如，TFT)中，可以較低之驅動電壓提高ON電流相對於OFF電流之比。又，就該觀點而言，氧化物燒結體之M含有率更佳為0.1原子%以上且5原子%以下，進而較佳為0.1原子%以上且1原子%以下。

此處，於Al、Ti、Cr、Ga、Hf、Si、V、及Nb之至少1種添加元素之含有率為0.1原子%以上時，有包含使用該氧化物燒結體而獲得之氧化物半導體的半導體裝置之OFF電流變低之效果，但若該添加元素之含有率大於10原子%，則有半導體裝置之ON電流變低之傾向。

又，於Zr、Mo、Ta、及Bi之至少1種添加元素之含有率為0.1原子%以上時，有包含使用該氧化物燒結體而獲得之氧化物半導體的半導體裝置之ON電流變高之效果，但若該添加元素之含有率大於10原子%，則有半導體裝置之OFF電流變高之傾向。

使用本實施形態之氧化物燒結體而形成之氧化物半導體膜由於用作半導體裝置之半導體層，因此較理想為電阻率高於作為透明導電膜所期待之電阻率。具體而言，使用本實施形態之氧化物燒結體而形成之氧化物半導體膜較佳為電阻率為 $1 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ 以上。為此，氧化物燒結體中可含之Si之含有率以Si/In原子數比計較佳為小於0.007，又，氧化物燒結體中可含之Ti之含有率以Ti/In原子數比計較佳為小於0.004。

氧化物半導體膜之電阻率係藉由四端子法進行測定。利用濺鍍法形成Mo電極作為電極材，一面對外側之電極彼此掃描-40 V~+40 V之電壓而使電流流過，一面測定內側之電極間之電壓，算出電阻率。

本實施形態之氧化物燒結體較佳為包含具有6價及4價之至少1個原子價之鎢。根據該氧化物燒結體，於包含使用其而形成之氧化物半導體膜作為通道層之半導體裝置(例如，TFT)中，可以較低之驅動電壓

提高ON電流相對於OFF電流之比。

本實施形態之氧化物燒結體亦較佳為包含藉由X射線光電子光譜法所測定之鍵結能為245 eV以上且250 eV以下之鎢。根據該氧化物燒結體，於包含使用其而形成之氧化物半導體膜作為通道層之半導體裝置(例如，TFT)中，可以較低之驅動電壓提高ON電流相對於OFF電流之比。

已知，鎢作為離子具有各種原子價。其中，於具有4價及6價之至少1個原子價之情形時，於包含使用該氧化物燒結體而形成之氧化物半導體膜作為通道層之半導體裝置(例如，TFT)中，可提高其ON電流，並且可以較低之驅動電壓提高ON電流相對於OFF電流之比。鎢之原子價可僅為4價或僅為6價，可包含4價及6價兩者，亦可包含不成為主成分之其他價數。具有4價及6價之至少1個原子價之鎢較佳為鎢總量之70原子%以上。

於X射線光電子光譜法(XPS)中，可根據鎢之鍵結能求出原子價，可藉由波峰分離而求出原子價之價數之比率。藉由X射線光電子光譜法對本實施形態之氧化物燒結體中所含之鎢測定鍵結能，結果，於波峰位置為245 eV以上且250 eV以下之情形時，於包含氧化物半導體膜作為通道層之半導體裝置(例如，TFT)中，可提高其ON電流，並且可以較低之驅動電壓提高ON電流相對於OFF電流之比。就該觀點而言，上述鍵結能更佳為246 eV以上且249 eV以下，進而較佳為246 eV以上且248 eV以下。

已知，鎢為6價之 WO_3 之鎢4d_{5/2}之鍵結能之波峰出現於247 eV以上且249 eV以下，鎢金屬及鎢為4價之 WO_2 之鎢4d_{5/2}之鍵結能之波峰出現於243 eV以上且244 eV以下之範圍。據此，本實施形態之氧化物燒結體主要取6價，此點就於包含使用該氧化物燒結體而形成之氧化物半導體膜作為通道層之半導體裝置(例如，TFT)中提高其ON電流、並

且以較低之驅動電壓提高ON電流相對於OFF電流之比之觀點而言，較佳。

[實施形態2：氧化物燒結體之製造方法]

本實施形態之氧化物燒結體之製造方法係實施形態1之氧化物燒結體的製造方法，其包括：製備鋅氧化物粉末與鎢氧化物粉末之1次混合物之步驟、藉由對1次混合物進行熱處理而形成煅燒粉末之步驟、製備包含煅燒粉末之原料粉末之2次混合物之步驟、藉由使2次混合物成形而形成成形體之步驟、及藉由對成形體進行燒結而形成氧化物燒結體之步驟。形成煅燒粉末之步驟包括：藉由於含氧環境下以550°C以上且未達1200°C之溫度對1次混合物進行熱處理，而形成包含鋅及鎢之多氧化物粉末作為煅燒粉末。

根據本實施形態之氧化物燒結體之製造方法，於形成煅燒粉末之步驟中，包括：於含氧環境下以550°C以上且未達1200°C之溫度對鋅氧化物粉末與鎢氧化物粉末之1次混合物進行熱處理，藉此形成包含鋅及鎢之多氧化物粉末作為煅燒粉末；因此，氧化物燒結體之視密度變高，獲得可較佳地用作濺鍍靶之氧化物燒結體。

於本實施形態之氧化物燒結體之製造方法中，藉由將原料粉末中之鋅氧化物粉末與鎢氧化物粉末混合而製備1次混合物，並於含有氧之環境下以550°C以上且未達1200°C之溫度對該1次混合物進行熱處理，而形成包含鋅及鎢之多氧化物粉末作為煅燒粉末，藉此，可提高氧化物燒結體之視密度。該多氧化物亦可缺失氧，或置換有金屬。於熱處理溫度未達550°C之情形時，無法獲得包含鋅及鎢之多氧化物粉末，於1200°C以上之情形時，包含鋅及鎢之多氧化物粉末會分解、飛散，或粉末之粒徑變得過大。

又，於含有氧之環境下以550°C以上且未達1200°C之溫度對鋅氧化物粉末與鎢氧化物粉末之1次混合物進行熱處理而形成包含鋅及鎢

之多氧化物粉末作為煅燒粉末，藉此，氧化物燒結體中之鎢可包含4價及6價之至少1個原子價。藉此，於包含使用包含所獲得之氧化物燒結體之濺鍍靶而形成之氧化物半導體膜作為通道層之半導體裝置中，可以較低之驅動電壓提高ON電流相對於OFF電流之比。

此處，包含鋅及鎢之多氧化物包含 $ZnWO_4$ 型結晶相時，就提高氧化物燒結體之視密度之觀點、及提高氧化物燒結體中之具有6價及4價之至少1個原子價之鎢之比率的觀點而言，較佳。 $ZnWO_4$ 型結晶相具有以空間群 $P12/c1(13)$ 表示之晶體結構，為具有JCPDS Card之01-088-0251所規定之晶體結構之鎢酸鋅化合物結晶相。只要顯示該等晶系，則即便缺失氧或固溶有金屬而晶格常數發生變化亦無妨。

又，鎢氧化物粉末包含選自由 WO_3 結晶相、 WO_2 結晶相、及 $WO_{2.72}$ 結晶相所組成之群中之至少1種結晶相時，就提高氧化物燒結體之視密度之觀點、及提高氧化物燒結體中之具有6價及4價之至少1個原子價之鎢之比率的觀點而言，較佳。就該觀點而言，鎢氧化物粉末更佳為選自由 WO_3 粉末、 WO_2 粉末、及 $WO_{2.72}$ 粉末所組成之群中之至少1種粉末。

又，就提高氧化物燒結體之視密度之觀點而言，鎢氧化物粉末之中值粒徑 d_{50} 較佳為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上且 $4\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上且 $2\ \mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上且 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下。此處，中值粒徑 d_{50} 係藉由布厄特比表面積測定而求出之值。於中值粒徑 d_{50} 小於 $0.1\ \mu\text{m}$ 之情形時，粉末之處理較困難，難以將鋅氧化物粉末與鎢氧化物粉末均勻地混合。於中值粒徑 d_{50} 大於 $4\ \mu\text{m}$ 之情形時，與鋅氧化物粉末混合後於含有氧之環境下以 550°C 以上且未達 1200°C 之溫度進行熱處理而獲得之包含鋅及鎢之多氧化物粉末之粒徑亦變大，難以提高氧化物燒結體之視密度。

又，就提高氧化物燒結體之視密度之觀點而言，上述多氧化物較佳為包含 $ZnWO_4$ 型結晶相。

本實施形態之氧化物燒結體之製造方法並無特別限制，但就高效率地形成實施形態1之氧化物燒結體之觀點而言，例如包括以下步驟。

1. 準備原料粉末之步驟

作為氧化物燒結體之原料粉末，準備銻氧化物粉末(例如 In_2O_3 粉末)、鎢氧化物粉末(例如 WO_3 粉末、 $\text{WO}_{2.72}$ 粉末、 WO_2 粉末)、鋅氧化物粉末(例如 ZnO 粉末)等構成氧化物燒結體之金屬元素或Si之氧化物粉末。再者，作為鎢氧化物粉末，不僅使用 WO_3 粉末，亦使用如 $\text{WO}_{2.72}$ 粉末、 WO_2 粉末等具有與 WO_3 粉末相比缺失氧之化學組成之粉末作為原料，此點就使氧化物燒結體中之鎢之原子價為6價及4價之至少1者之觀點而言，較佳。就該觀點而言，更佳為使用 $\text{WO}_{2.72}$ 粉末及 WO_2 粉末之至少1種作為鎢氧化物粉末之至少一部分。就防止非刻意之金屬元素及Si向氧化物燒結體之混入而獲得穩定物性之觀點而言，原料粉末之純度較佳為99.9質量%以上之高純度。

又，鎢氧化物粉末之中值粒徑 d_{50} 為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上且 $4\ \mu\text{m}$ 以下時，就提高氧化物燒結體之視密度之觀點而言，較佳。

2. 製備原料粉末之1次混合物之步驟

將上述原料粉末中之鎢氧化物粉末(WO_3 粉末、 $\text{WO}_{2.72}$ 粉末及/或 WO_2 粉末)與鋅氧化物粉末(ZnO 粉末)粉碎混合。此時，作為氧化物燒結體之結晶相，於欲獲得 ZnWO_4 型相之情形時，將鎢氧化物粉末與鋅氧化物粉末以按莫耳比計1：1之比率混合作為原料粉末，於欲獲得 $\text{Zn}_2\text{W}_3\text{O}_8$ 型相之情形時，將鎢氧化物粉末與鋅氧化物粉末以按莫耳比計3：2之比率混合作為原料粉末。就提高氧化物燒結體之視密度之觀點而言，較佳為使用 ZnWO_4 型相。對於將原料粉末粉碎混合之方法，並無特別限制，可為乾式及濕式中之任一種方式，具體而言，利用球磨機、行星式球磨機、珠磨機等將原料粉末粉碎混合。以此方式，獲得原料粉末之1次混合物。此處，利用濕式之粉碎混合方式而獲得之混

合物之乾燥可較佳地利用自然乾燥或噴霧乾燥器等乾燥方法。

3. 藉由對1次混合物進行熱處理而形成煨燒粉末之步驟

繼而，對所獲得之1次混合物進行熱處理(煨燒)。關於1次混合物之煨燒溫度，為了不使煨燒物之粒徑變得過大而燒結體之視密度降低，較佳為未達 1200°C ，為了獲得 ZnWO_4 型結晶相、 $\text{Zn}_2\text{W}_3\text{O}_8$ 型結晶相作為煨燒生成物，較佳為 550°C 以上。更佳為 550°C 以上且未達 1000°C ，進而較佳為 550°C 以上且 800°C 以下。以此方式，可獲得包含 ZnWO_4 型結晶相或 $\text{Zn}_2\text{W}_3\text{O}_8$ 型結晶相之煨燒粉末。煨燒環境只要為含有氧之環境即可，較佳為大氣壓或較大氣經加壓之大氣環境、或含有25體積%以上氧氣之氧氣-氮氣混合環境。又，就生產性較高而言，更佳為大氣壓-大氣環境。

4. 製備包含煨燒粉末之原料粉末之2次混合物之步驟

繼而，藉由與上述相同之粉碎混合之方法，將所獲得之煨燒粉末與上述原料粉末中之 In_2O_3 粉末粉碎混合。以此方式，獲得原料粉末之2次混合物。

5. 藉由使2次混合物成形而形成成形體之步驟

繼而，使所獲得之2次混合物成形。使2次混合物成形之方法並無特別限制，就提高燒結體之視密度方面而言，較佳為單軸壓製法、CIP(冷均壓處理)法、流延法等。以此方式，獲得成形體。

6. 藉由對成形體進行燒結而形成氧化物燒結體之步驟

繼而，對所獲得之成形體進行燒結。較佳為不使用熱壓燒結法。成形體之燒結溫度並無特別限制，就使形成之氧化物燒結體之視密度大於 6.5 g/cm^3 方面而言，較佳為 900°C 以上且 1200°C 以下。又，燒結環境並無特別限制，但就防止氧化物燒結體之構成結晶之粒徑變大而防止龜裂產生之觀點而言，較佳為大氣壓-大氣環境。以此方式，可獲得本實施形態之氧化物燒結體。

[實施形態3：濺鍍靶]

本實施形態之濺鍍靶包含實施形態1之氧化物燒結體。本實施形態之濺鍍靶由於包含實施形態1之氧化物燒結體，故而可較佳地用於利用濺鍍法形成特性較高之半導體裝置之氧化物半導體膜。

本實施形態之濺鍍靶為了可較佳地用於利用濺鍍法形成特性較高之半導體裝置之氧化物半導體膜，較佳為包含實施形態1之氧化物燒結體，更佳為由實施形態1之氧化物燒結體構成。

[實施形態4：半導體裝置]

參照圖1，本實施形態之半導體裝置10包含藉由使用實施形態1之氧化物燒結體作為濺鍍靶之濺鍍法而形成的氧化物半導體膜14。本實施形態之半導體裝置由於包含藉由使用實施形態1之氧化物燒結體作為濺鍍靶之濺鍍法而形成之氧化物半導體膜，故而具有較高之特性。

本實施形態之半導體裝置10並無特別限定，例如為包含藉由使用實施形態1之氧化物燒結體作為濺鍍靶之濺鍍法而形成之氧化物半導體膜14作為通道層之半導體裝置10即TFT(薄膜電晶體)。本實施形態之半導體裝置10之一例即TFT由於包含使用上述實施形態之氧化物燒結體作為靶而利用濺鍍法所形成之氧化物半導體膜14作為通道層，因此，其OFF電流變低，並且於較低之驅動電壓下ON電流相對於OFF電流之比變高。

更具體而言，本實施形態之半導體裝置10即TFT如圖1所示，包括：基板11、配置於基板11上之閘極電極12、作為絕緣層而配置於閘極電極12上之閘極絕緣膜13、作為通道層而配置於閘極絕緣膜13上之氧化物半導體膜14、及以互不接觸之方式配置於氧化物半導體膜14上之源極電極15及汲極電極16。

於本實施形態之半導體裝置10即TFT中，就以較低之驅動電壓提高ON電流相對於OFF電流之比之觀點而言，較佳為，將氧化物半導體

膜14中之鎢相對於銮、鎢及鋅之合計之含有率(以下，亦稱為氧化物半導體膜14之「W含有率」)設為大於1.2原子%且小於30原子%，將氧化物半導體膜14中之鋅相對於銮、鎢及鋅之合計之含有率(以下，亦稱為氧化物半導體膜14之「Zn含有率」)設為大於1.2原子%且小於30原子%。此處，氧化物半導體膜14之化學組成即各種元素之含有率係藉由RBS(拉塞福逆散射譜法)進行測定。

又，就上述觀點而言，氧化物半導體膜14之W含有率更佳為大於2.0原子%且小於15原子%，進而較佳為大於4.0原子%且小於12原子%。又，就上述觀點而言，氧化物半導體膜14之Zn含有率更佳為大於2.0原子%且小於15原子%，進而較佳為大於4.0原子%且小於12原子%。

於氧化物半導體膜14之W含有率為1.2原子%以下之情形時，於包含該氧化物半導體膜14作為通道層之半導體裝置10即TFT中，有其OFF電流增加而ON電流相對於OFF電流之比變小之傾向。於氧化物半導體膜14之W含有率為30原子%以上之情形時，於包含該氧化物半導體膜14作為通道層之半導體裝置10即TFT中，有其ON電流降低、或於較低之驅動電壓下ON電流相對於OFF電流之比變小之傾向。

於氧化物半導體膜14之Zn含有率為1.2原子%以下之情形時，於包含該氧化物半導體膜14作為通道層之半導體裝置10即TFT中，有其OFF電流增加而ON電流相對於OFF電流之比變小之傾向。於氧化物半導體膜14之Zn含有率為30原子%以上之情形時，於包含該氧化物半導體膜14作為通道層之半導體裝置10即TFT中，有其ON電流降低、或於較低之驅動電壓下ON電流相對於OFF電流之比變小之傾向。

於本實施形態之半導體裝置10即TFT中，就以較低之驅動電壓提高ON電流相對於OFF電流之比之觀點而言，氧化物半導體膜14中所含之鎢相對於鋅之原子比(以下，亦稱為「W/Zn原子比」)較佳為大於0.5且小於3.0，更佳為大於0.8且小於2.5，進而較佳為大於1.0且小於2.2。

此處，氧化物半導體膜14之化學組成即W/Zn原子比係藉由RBS(拉塞福逆散射譜法)進行測定。

於W/Zn原子比為3.0以上之情形時，於包含該氧化物半導體膜作為通道層之半導體裝置10即TFT中，其OFF電流增加而ON電流相對於OFF電流之比變小。於W/Zn原子比為0.5以下之情形時，於包含該氧化物半導體膜14作為通道層之半導體裝置10即TFT中，其ON電流降低、或於較低之驅動電壓下ON電流相對於OFF電流之比變小。

於本實施形態之半導體裝置10即TFT中，就提高其ON電流、並且以較低之驅動電壓提高ON電流相對於OFF電流之比之觀點而言，氧化物半導體膜14較佳為包含具有6價及4價之至少1個原子價之鎢。

於本實施形態之半導體裝置10即TFT中，就以較低之驅動電壓提高ON電流相對於OFF電流之比之觀點而言，氧化物半導體膜14較佳為包含藉由X射線光電子光譜法所測定之鍵結能為245 eV以上且250 eV以下之鎢。

(半導體裝置之製造方法)

參照圖2，本實施形態之半導體裝置10之製造方法並無特別限制，但就高效率地製造高特性之半導體裝置10之觀點而言，較佳為包括：於基板11上形成閘極電極12之步驟(圖2(A))、於閘極電極12上形成閘極絕緣膜13作為絕緣層之步驟(圖2(B))、於閘極絕緣膜13上形成氧化物半導體膜14作為通道層之步驟(圖2(C))、及於氧化物半導體膜14上以互不接觸之方式形成源極電極15及汲極電極16之步驟(圖2(D))。

1.形成閘極電極之步驟

參照圖2(A)，於基板11上形成閘極電極12。基板11並無特別限制，但就提高透明性、價格穩定性、及表面平滑性方面而言，較佳為石英玻璃基板、無鹼玻璃基板、鹼玻璃基板等。閘極電極12並無特別限制，但就抗氧化性較高且電阻較低方面而言，較佳為Mo電極、Ti電極、W

電極、Al電極、Cu電極等。閘極電極12之形成方法並無特別限制，但就可於基板之主面上大面積且均勻地形成方面而言，較佳為真空蒸鍍法、濺鍍法等。

2.形成閘極絕緣膜之步驟

參照圖2(B)，於閘極電極12上形成閘極絕緣膜13作為絕緣層。閘極絕緣膜13並無特別限制，但就絕緣性較高方面而言，較佳為SiO_x膜、SiN_y膜等。閘極絕緣膜13之形成方法並無特別限制，但就可於形成有閘極電極之基板11之主面上大面積且均勻地形成方面及確保絕緣性方面而言，較佳為電漿CVD(化學氣相沈積)法等。

3.形成氧化物半導體膜之步驟

參照圖2(C)，於閘極絕緣膜13上形成氧化物半導體膜14作為通道層。就製造特性較高之半導體裝置10之觀點而言，氧化物半導體膜14係使用實施形態1之氧化物燒結體作為濺鍍靶利用濺鍍法形成。此處，所謂濺鍍法，係指如下方法：於成膜室內使靶與基板對向而配置，對靶施加電壓，並以稀有氣體離子對靶之表面進行濺鍍，藉此，使構成靶之原子自靶釋出而堆積於基板(亦包括形成有上述閘極電極及閘極絕緣膜之基板)上，藉此形成由構成靶之原子構成之膜。

4.形成源極電極及汲極電極之步驟

參照圖2(D)，於氧化物半導體膜14上以互不接觸之方式形成源極電極15及汲極電極16。源極電極15及汲極電極16並無特別限制，但就抗氧化性較高、電阻較低、且與氧化物半導體膜14之接觸電阻較低而言，較佳為Mo電極、Ti電極、W電極、Al電極、Cu電極等。形成源極電極15及汲極電極16之方法並無特別限制，但就可於形成有氧化物半導體膜14之基板11之主面上大面積且均勻地形成方面而言，較佳為真空蒸鍍法、濺鍍法等。以互不接觸之方式形成源極電極15及汲極電極16之方法並無特別限制，但就可於形成有氧化物半導體膜14之基板11

之主面上形成大面積且均勻之源極電極15及汲極電極16之圖案方面而言，較佳為藉由使用光阻劑之蝕刻法而形成。

實施形態1之氧化物燒結體、實施形態3之濺鍍靶、實施形態4之半導體裝置中之氧化物半導體膜中所含之鎢之原子價係藉由X射線光電子光譜法(XPS)進行測定。鎢為6價之 WO_3 之鎢4d $_{5/2}$ 之鍵結能之波峰出現於247 eV以上且249 eV以下之範圍，鎢金屬及鎢為4價之 WO_2 之鎢4d $_{5/2}$ 之鍵結能之波峰出現於243 eV以上且244 eV以下之範圍。因此，可根據存在於該等範圍之波峰與存在於該等以外之範圍之波峰之強度面積，求出具有6價及4價之至少1個原子價之鎢之比率。於鎢之6價及4價之合計波峰強度面積相對於總波峰強度面積之比率為70%以上之情形時，可判斷具有6價及4價之至少1個原子價之鎢為主成分。

實施形態1之氧化物燒結體、實施形態3之濺鍍靶、及實施形態4之半導體裝置10中之氧化物半導體膜14中所含的鎢主要取6價，此點就於包含氧化物半導體膜14作為通道層之半導體裝置10即TFT(薄膜電晶體)中一面提高其ON電流，一面以較低之驅動電壓提高ON電流相對於OFF電流之比之觀點而言，較佳。

此處，鎢之原子價為6價之情況可自藉由X射線光電子光譜法測定之鎢之鍵結能為245 eV以上且250 eV以下之情況而確認。

[實施例]

(實施例1～實施例8)

1. 粉末原料之準備

準備具有表1所示之種類與中值粒徑d $_{50}$ 且純度為99.99質量%之鎢氧化物粉末(於表1中記為「W」)、中值粒徑d $_{50}$ 為1.0 μm 且純度為99.99質量%之ZnO粉末(於表1中記為「Z」)、及中值粒徑d $_{50}$ 為1.0 μm 且純度為99.99質量%之 In_2O_3 粉末(於表1中記為「I」)。

2. 原料粉末之1次混合物之製備

首先，藉由將準備之原料粉末中之鎢氧化物粉末與ZnO粉末加入球磨機中並粉碎混合18小時，而製備原料粉末之1次混合物。鎢氧化物粉末與ZnO粉末之莫耳混合比係設為鎢氧化物粉末：ZnO粉末 = 1：1。作為上述粉碎混合時之分散介質，使用乙醇。使所獲得之原料粉末之1次混合物於大氣中乾燥。

3. 藉由1次混合物之熱處理而形成煅燒粉末

繼而，將所獲得之原料粉末之1次混合物加入氧化鋁製坩堝中，於大氣環境中以650°C之溫度煅燒8小時。關於煅燒溫度，若為形成結晶相之溫度，則就可使煅燒粉之粒徑儘可能小方面而言，以低為佳。以此方式獲得包含ZnWO₄型相作為結晶相之煅燒粉末。

4. 包含煅燒粉末之原料粉末之2次混合物之製備

繼而，將所獲得之煅燒粉末與所準備之作為原料粉末之In₂O₃粉末一併投入坩堝(pot)中，進而放入粉碎混合球磨機並粉碎混合12小時，藉此製備原料粉末之2次混合物。關於In₂O₃粉末之混合量，使鎢氧化物粉末、ZnO粉末、及In₂O₃粉末之莫耳混合比率成為如表1所示。作為上述粉碎混合時之分散介質，使用乙醇。所獲得之混合粉末係以噴霧乾燥進行乾燥。

5. 藉由2次混合物之成形而形成成形體

繼而，藉由壓製而使所獲得之2次混合物成形，進而，藉由CIP於室溫(5°C ~ 30°C)之靜水中以190 MPa之壓力進行加壓成形，獲得直徑100 mm且厚度約9 mm之圓板狀成形體。

6. 藉由成形體之燒結而形成氧化物燒結體

繼而，將所獲得之成形體於大氣壓-大氣環境中以表1之實施例1 ~ 實施例8所示之燒成溫度燒成8小時，獲得包含固溶有鎢及鋅之方鐵錳礦型結晶相(In₂O₃型相)之氧化物燒結體。

7. 氧化物燒結體之物性評價

所獲得之氧化物燒結體之結晶相之鑑定係自氧化物燒結體之一部分採取樣品，藉由利用粉末X射線繞射法之結晶分析而進行。X射線係使用Cu之K α 射線。將氧化物燒結體中存在之結晶相匯總於表1。

於所獲得之氧化物燒結體中，確認作為方鐵錳礦型結晶相之In₂O₃型相為主成分係以如下方式進行。首先，利用X射線繞射確認方鐵錳礦型結晶相之存在、及其以外之結晶相之存在。亦存在以X射線繞射所確認之相僅為方鐵錳礦型結晶相之情形。於僅確認到方鐵錳礦型結晶相之情形時，判斷方鐵錳礦型結晶相為主成分。

於利用X射線繞射確認到方鐵錳礦型結晶相之存在與其以外之結晶相之存在之情形時，確認作為方鐵錳礦型結晶相之In₂O₃型相為主成分係以如下方式進行。

自氧化物燒結體之一部分採取樣品，研磨樣品之表面而使其變得平滑。繼而，使用SEM-EDX，利用SEM觀察樣品之表面，利用EDX分析各晶粒之金屬元素之組成比。根據該等晶粒之金屬元素之組成比之傾向對晶粒進行分組，結果，可分為Zn含有率與W含有率較高之晶粒組與Zn含有率及W含有率非常低而In含有率較高之晶粒組。結論為：Zn含有率及W含有率較高之晶粒組為方鐵錳礦型結晶相以外之結晶相，Zn含有率及W含有率非常低而In含有率較高之晶粒組為作為方鐵錳礦型結晶相之In₂O₃型結晶相。

於作為方鐵錳礦型結晶相之In₂O₃型結晶相占氧化物燒結體之上述測定面之面積比率(方鐵錳礦型結晶相佔有率)為90%以上之情形時，判斷作為方鐵錳礦型結晶相之In₂O₃型結晶相為主成分。實施例1～實施例8之氧化物燒結體均係作為方鐵錳礦型結晶相之In₂O₃型結晶相為主成分。

所獲得之氧化物燒結體中之銮、鋅、及鎢之含量係藉由ICP質量分析法進行測定。基於該等之含量，分別以原子%計算出W含有率(表2

中記為「W含有率」)及Zn含有率(表2中記為「Zn含有率」)。將結果匯總於表2。

所獲得之氧化物燒結體之視密度係藉由阿基米德法求出。

作為測定所獲得之氧化物燒結體、濺鍍靶中所含之鎢之原子價之方法，利用X射線光電子光譜法(XPS)。鎢為6價之 WO_3 之鎢4d $_{5/2}$ 之鍵結能之波峰出現於247 eV以上且249 eV以下之範圍，鎢金屬及鎢為4價之 WO_2 之鎢4d $_{5/2}$ 之鍵結能之波峰出現於243 eV~244 eV之範圍。將由XPS鑑定出之鎢之原子價(表2中記為「W原子價」)及鍵結能之波峰位置(表2中記為「W鍵結能」)匯總於表2。

8. 靶之製作

將所獲得之氧化物燒結體加工成直徑3英吋(76.2 mm)且厚度5.0 mm之靶。

9. 半導體裝置之製作

(1) 閘極電極之形成

參照圖2(A)，首先，作為基板11而準備50 mm×50 mm×厚度0.6 mm之合成石英玻璃基板，於該基板11上利用濺鍍法形成厚度100 nm之Mo電極作為閘極電極12。

(2) 閘極絕緣膜之形成

參照圖2(B)，繼而，於閘極電極12上利用電漿CVD法形成厚度200 nm之非晶質 SiO_x 膜作為閘極絕緣膜13。

(3) 氧化物半導體膜之形成

參照圖2(C)，繼而，於閘極絕緣膜13上，藉由使用由實施例1~實施例8各者之氧化物燒結體加工而成之靶的DC(直流)磁控濺鍍法，而形成厚度35 nm之氧化物半導體膜14。此處，靶之直徑3英吋(76.2 mm)之平面為濺鍍面。

具體而言，於濺鍍裝置(未圖示)之成膜室內之進行水冷之基板保

持器上，以露出閘極絕緣膜13之方式配置形成有上述閘極電極12及閘極絕緣膜13之基板11。以與閘極絕緣膜13對向之方式以90 mm之距離配置上述靶。將成膜室內設為 6×10^{-5} Pa左右之真空度，以如下方式對靶進行濺鍍。

首先，於在閘極絕緣膜13與靶之間放入擋板之狀態下，向成膜室內導入Ar(氬)氣與O₂(氧)氣體之混合氣體直至成為0.5 Pa之壓力。混合氣體中之O₂氣體含有率為20體積%。對靶施加100 W之DC電力而引起濺鍍放電，藉此進行10分鐘靶表面之清潔(預濺鍍)。

繼而，對同一靶施加100 W之DC電力，於將成膜室內之環境維持為原狀之狀態下，卸除上述擋板，藉此於閘極絕緣膜13上使氧化物半導體膜14成膜。再者，對於基板保持器，不特別施加偏壓電壓，僅進行水冷。此時，以氧化物半導體膜14之厚度成為35 nm之方式設定成膜時間。以此方式，藉由使用由氧化物燒結體加工而成之靶的DC(直流)磁控濺鍍法，而形成氧化物半導體膜14。該氧化物半導體膜14於半導體裝置10即TFT(薄膜電晶體)中作為通道層發揮功能。

繼而，藉由對所形成之氧化物半導體膜14之一部分進行蝕刻，而形成源極電極形成用部14s、汲極電極形成用部14d、及通道部14c。此處，將源極電極形成用部14s及汲極電極形成用部14d之主面之大小設為100 μm \times 100 μm ，通道長度C_L(參照圖1(A)及(B)及圖2，所謂通道長度C_L，係指源極電極15與汲極電極16之間之通道部14c之距離)係設為20 μm ，通道寬度C_w(參照圖1(A)及(B)及圖2，所謂通道寬度C_w，係指通道部14c之寬度)係設為40 μm 。通道部14c係以半導體裝置即薄膜電晶體(TFT)於75 mm \times 75 mm之基板主面內以3 mm間隔配置有縱25個 \times 橫25個之方式，於75 mm \times 75 mm之基板主面內以3 mm間隔配置有縱25個 \times 橫25個。

具體而言，上述氧化物半導體膜14之一部分之蝕刻係藉由如下方

式進行：製備以體積比計為磷酸：乙酸：硝酸 = 87：10：3之蝕刻水溶液，並將依次形成有閘極電極12、閘極絕緣膜13及氧化物半導體膜14之基板11浸漬於該蝕刻水溶液中。此時，使蝕刻水溶液於熱浴內升溫至45°C。

(4)源極電極及汲極電極之形成

參照圖2(D)，繼而於氧化物半導體膜14上相互分離地形成源極電極15及汲極電極16。

具體而言，以僅氧化物半導體膜14之源極電極形成用部14s及汲極電極形成用部14d之主面露出之方式，於氧化物半導體膜14上塗佈光阻劑(未圖示)，並進行曝光及顯影。於氧化物半導體膜14之源極電極形成用部14s及汲極電極形成用部14d各者之主面上，利用濺鍍法相互分離地形成作為源極電極15之厚度為100 nm之Mo電極、與作為汲極電極16之厚度為100 nm之Mo電極。其後，將氧化物半導體膜14上之光阻劑剝離。作為此種源極電極15、汲極電極16之Mo電極係以半導體裝置10即薄膜電晶體(TFT)於75 mm×75 mm之基板主面內以3 mm間隔配置有縱25個×橫25個之方式，對應於一個通道部14c各配置1個源極電極15、汲極電極16。藉此，作為半導體裝置10，製造具備氧化物半導體膜14作為通道層之TFT。

繼而，將所獲得之半導體裝置10即TFT於氮氣環境中以150°C進行1小時熱處理。

10.半導體裝置之特性評價

以如下方式評價半導體裝置10即TFT之特性。首先，使閘極電極12、源極電極15及汲極電極16接觸測定針。對源極電極15與汲極電極16之間施加7 V之源極-汲極間電壓 V_{ds} ，並使施加於源極電極15與閘極電極12之間之源極-閘極間電壓 V_{gs} 自-10 V至15 V變化，測定彼時之源極-汲極間電流 I_{ds} 。將源極-閘極間電壓 V_{gs} 為-5 V時之源極-汲極間電流

I_{ds} 定義為 OFF 電流。將各實施例中之 OFF 電流之值匯總於表 2。於表 2 中之「OFF 電流」之欄中，例如所謂「E-12」，意指「 10^{-12} 」。將源極-閘極間電壓 V_{gs} 為 15 V 時之源極-汲極間電流 I_{ds} 定義為 ON 電流，求出 ON 電流之值相對於 OFF 電流之值之比 (ON 電流/OFF 電流比)，將其匯總於表 2。於表 2 中之「ON 電流/OFF 電流比」之欄中，所謂數量級 9，意指 1×10^9 以上且未達 1×10^{10} ，所謂數量級 8，意指 1×10^8 以上且未達 1×10^9 ，所謂數量級 7，意指 1×10^7 以上且未達 1×10^8 ，所謂數量級 6，意指 1×10^6 以上且未達 1×10^7 ，所謂數量級 4，意指 1×10^4 以上且未達 1×10^5 。

TFT 所具備之氧化物半導體膜 14 中之銮、鋅、及鎢之含量係藉由 RBS (拉塞福逆散射譜法) 進行測定。基於該等之含量，分別以原子 % 算出 W 含有率及 Zn 含有率。又，基於該等之含量算出 W/Zn 原子比。將結果匯總於表 2。

藉由 X 射線光電子光譜法 (XPS) 測定所獲得之氧化物半導體膜 14 中所含之鎢之原子價。鎢為 6 價之 WO_3 之鎢 4d_{5/2} 之鍵結能之波峰出現於 247 eV 以上且 249 eV 以下之範圍，鎢金屬及鎢為 4 價之 WO_2 之鎢 4d_{5/2} 之鍵結能之波峰出現於 243 eV 以上且 244 eV 以下之範圍。將由 XPS 鑑定出之鎢之原子價 (表 2 中記為「W 原子價」)、鍵結能之波峰位置 (表 2 中記為「W 鍵結能」) 匯總於表 2。

[表 1]

	原料粉末										煅燒溫度 °C	煅燒 多氧化物 種類	燒結溫度 °C	視密度 (g/cm ³)	氧化物燒結體	
	莫耳混合比率					W 種類	M 種類	W粒徑 µm	存在結晶相	固溶體之有無						
	W (%)	Z (%)	I (%)	M (%)	W 種類											
	W (%)	Z (%)	I (%)	M (%)	W 種類											
實施例1	3.1	3.1	93.8	0.0	WO _{2.72}	無	0.8	650	ZnWO ₄	1190	6.82	In ₂ O ₃	有			
實施例2	6.2	6.2	87.6	0.0	WO ₂	無	0.8	650	ZnWO ₄	1175	6.84	In ₂ O ₃	有			
實施例3	11.2	11.2	77.6	0.0	WO ₃	無	0.8	650	ZnWO ₄	1175	6.86	In ₂ O ₃	有			
實施例4	14.3	14.3	71.4	0.0	WO ₃	無	0.8	650	ZnWO ₄	1150	6.87	In ₂ O ₃ 、ZnWO ₄	有			
實施例5	17.3	17.3	65.4	0.0	WO ₃	無	0.8	650	ZnWO ₄	1150	6.89	In ₂ O ₃ 、ZnWO ₄	有			
實施例6	24.6	24.6	50.8	0.0	WO ₃	無	0.8	650	ZnWO ₄	1150	6.92	In ₂ O ₃ 、ZnWO ₄	有			
實施例7	20.8	20.8	58.4	0.0	WO ₃	無	0.8	650	ZnWO ₄	1100	6.90	In ₂ O ₃ 、ZnWO ₄	有			
實施例8	30.4	30.4	39.2	0.0	WO ₃	無	0.8	650	ZnWO ₄	1100	6.94	In ₂ O ₃ 、ZnWO ₄	有			
實施例9	4.5	3.0	92.5	0.0	WO ₃	無	0.8	950	Zn ₂ W ₃ O ₈	1190	6.62	In ₂ O ₃	有			
實施例10	6.2	4.1	89.7	0.0	WO ₃	無	0.8	950	Zn ₂ W ₃ O ₈	1190	6.64	In ₂ O ₃	有			
實施例11	9.1	6.1	84.8	0.0	WO ₃	無	0.8	950	Zn ₂ W ₃ O ₈	1175	6.74	In ₂ O ₃	有			
實施例12	14.5	9.7	75.8	0.0	WO ₃	無	0.8	950	Zn ₂ W ₃ O ₈	1150	6.78	In ₂ O ₃ 、Zn ₂ W ₃ O ₈	有			
實施例13	4.8	4.8	86.6	3.8	WO _{2.72}	Al	0.8	650	ZnWO ₄	1175	6.83	In ₂ O ₃	有			
實施例14	4.8	4.8	88.9	1.5	WO _{2.72}	Cr	0.8	650	ZnWO ₄	1175	6.82	In ₂ O ₃	有			
實施例15	4.8	4.8	89.9	0.5	WO _{2.72}	Ga	0.8	650	ZnWO ₄	1175	6.81	In ₂ O ₃	有			
實施例16	4.8	4.8	88.0	2.4	WO _{2.72}	Ga	0.8	650	ZnWO ₄	1175	6.82	In ₂ O ₃	有			
實施例17	4.8	4.8	86.1	4.3	WO _{2.72}	Ga	0.8	650	ZnWO ₄	1175	6.85	In ₂ O ₃	有			
實施例18	4.8	4.8	89.9	0.5	WO _{2.72}	Hf	0.8	650	ZnWO ₄	1175	6.79	In ₂ O ₃	有			
實施例19	4.8	4.8	89.4	1.0	WO _{2.72}	V	0.8	650	ZnWO ₄	1175	6.81	In ₂ O ₃	有			
實施例20	4.8	4.8	88.9	1.5	WO _{2.72}	Nb	0.8	650	ZnWO ₄	1175	6.78	In ₂ O ₃	有			
實施例21	4.8	4.8	88.4	2.0	WO _{2.72}	Zr	0.8	650	ZnWO ₄	1175	6.82	In ₂ O ₃	有			
實施例22	4.8	4.8	86.6	3.8	WO _{2.72}	Mo	0.8	650	ZnWO ₄	1175	6.80	In ₂ O ₃	有			
實施例23	4.8	4.8	87.5	2.9	WO _{2.72}	Ta	0.8	650	ZnWO ₄	1175	6.78	In ₂ O ₃	有			
實施例24	4.8	4.8	89.4	1.0	WO _{2.72}	Bi	0.8	650	ZnWO ₄	1175	6.81	In ₂ O ₃	有			
比較例1	7.1	7.1	85.8	0.0	WO ₃	無	4.5	無	無	1175	5.41	In ₂ O ₃	有			
比較例2	6.9	6.9	86.2	0.0	WO ₃	無	0.09	無	無	1175	4.30	In ₂ O ₃	有			
比較例3	7.0	7.0	86.0	0.0	WO ₃	無	0.8	無	無	1175	6.43	In ₂ O ₃	有			

[表2]

	氧化物燒結體						氧化物半導體膜						TFT特性	
	W含有率 (at.%)	Zn含有率 (at.%)	M含有率 (at.%)	W原子價	W鍵結能 (eV)	W含有率 (at.%)	Zn含有率 (at.%)	W/Zn 原子比	W原子價	W鍵結能 (eV)	OFF電流 (A)	ON電流/ OFF電流比 (數量級)		
實施例1	1.4	1.4	0	6	247.3	1.4	1.3	1.8	6	247.5	E-12	8		
實施例2	3.2	3.0	0	6	247.8	2.9	1.5	1.9	6	248	E-13	7		
實施例3	8.2	8.3	0	6	248	7.4	4.2	1.8	6	248.2	E-13	6		
實施例4	10.3	10.1	0	6	246.4	9.3	5.1	1.8	6	246.6	E-13	6		
實施例5	14.3	14.5	0	6	245.9	12.9	7.3	1.8	6	246.1	E-13	6		
實施例6	20.6	20.8	0	6	245.6	18.5	10.4	1.8	6	245.8	E-13	6		
實施例7	16.8	17.0	0	6,4	244.6	15.1	8.5	1.8	6,4	244.8	E-13	6		
實施例8	26.4	26.9	0	6,4	243.8	23.8	13.5	1.8	6,4	244	E-13	6		
實施例9	1.6	1.6	0	4	243	1.4	1.3	2.7	4	243.2	E-12	8		
實施例10	3.2	2.1	0	4	242.2	2.9	1.1	2.7	4	242.4	E-13	7		
實施例11	6.1	4.1	0	6,4	244.2	5.5	2.0	2.7	6,4	244.4	E-13	6		
實施例12	10.5	7.0	0	6,4	244	9.5	3.5	2.7	6,4	244.2	E-13	6		
實施例13	0.8	0.8	7.2	6	246.6	0.7	0.4	1.8	6	247	E-13	8		
實施例14	0.8	0.8	2.0	6	247.1	0.7	0.4	1.8	6	247.5	E-13	8		
實施例15	0.8	0.8	0.4	6	247.4	0.7	0.4	1.8	6	247.8	E-13	9		
實施例16	0.8	0.8	4.3	6	247.6	0.7	0.4	1.8	6	248	E-13	8		
實施例17	0.8	0.8	8.1	6	246.3	0.7	0.4	1.8	6	246.7	E-13	8		
實施例18	0.8	0.8	0.7	6	247.0	0.7	0.4	1.8	6	247.4	E-13	8		
實施例19	0.8	0.8	0.4	6	246.5	0.7	0.4	1.8	6	246.9	E-13	8		
實施例20	0.8	0.8	2.2	6	246.8	0.7	0.4	1.8	6	247.2	E-12	9		
實施例21	0.8	0.8	1.8	6	247.4	0.7	0.4	1.8	6	247.8	E-12	9		
實施例22	0.8	0.8	3.4	6	247.7	0.7	0.4	1.8	6	248.1	E-12	9		
實施例23	0.8	0.8	2.0	6	246.5	0.7	0.4	1.8	6	246.9	E-12	9		
實施例24	0.8	0.8	1.6	6	247.3	0.7	0.4	1.8	6	247.7	E-12	9		
比較例1	3.1	2.9	0	3	241.1	3.0	1.6	1.9	3	241.4	E-9	4		
比較例2	2.9	2.8	0	3	241.3	2.8	1.4	2.0	3	241.5	E-9	4		
比較例3	3.0	3.2	0	3	240.8	3.1	1.4	2.2	3	241.1	E-9	4		

(實施例9～實施例12)

1. 粉末原料之準備

準備具有表1所示之種類及中值粒徑d50且純度為99.99質量%之鎢氧化物粉末(於表1中記為「W」)、中值粒徑d50為1.0 μm且純度為99.99質量%之ZnO粉末(於表1中記為「Z」)、及中值粒徑d50為1.0 μm且純度為99.99質量%之In₂O₃粉末(於表1中記為「I」)。

2. 原料粉末之1次混合物之製備

首先，向球磨機加入所準備之原料粉末中之鎢氧化物粉末及ZnO粉末，進行18小時粉碎混合，藉此製備原料粉末之1次混合物。鎢氧化物粉末與ZnO粉末之莫耳混合比係設為鎢氧化物粉末：ZnO粉末=3：2。作為上述粉碎混合時之分散介質，使用乙醇。所獲得之原料粉末之1次混合物係於大氣中進行乾燥。

3. 藉由1次混合物之煨燒而形成煨燒粉末

繼而，將所獲得之原料粉末之1次混合物加入氧化鋁制坩堝中，於大氣環境中、950℃之溫度下煨燒5小時。以此方式，獲得包含Zn₂W₃O₈型相作為結晶相之煨燒粉末。

4. 包含煨燒粉末之原料粉末之2次混合物之製備

繼而，將所獲得之煨燒粉末與所準備之作為原料粉末之In₂O₃粉末一併投入坩堝，進而放入粉碎混合球磨機並粉碎混合12小時，藉此製備原料粉末之2次混合物。關於In₂O₃粉末之混合量，使鎢氧化物粉末、ZnO粉末、及In₂O₃粉末之莫耳混合比率成為如表1所示。作為上述粉碎混合時之分散介質，使用乙醇。所獲得之混合粉末係利用噴霧乾燥進行乾燥。

5. 藉由2次混合物之成形而形成成形體

繼而，使用所獲得之2次混合物，以與實施例1～實施例8之情形相同之方式，獲得直徑100 mm且厚度約9 mm之圓板狀成形體。

6.藉由成形體之燒結而形成氧化物燒結體

繼而，將所獲得之成形體於大氣環境中以表1之實施例9～實施例12所示之燒成溫度燒成8小時，獲得包含固溶有鎢及鋅之方鐵錳礦型結晶相(In_2O_3 型相)之氧化物燒結體。

7.氧化物燒結體之物性評價

以與實施例1～實施例8相同之方式，藉由利用粉末X射線繞射法之結晶分析而進行結晶相之鑑定。將氧化物燒結體中存在之結晶相匯總於表1。又，藉由與實施例1～實施例8相同之方法，確認：實施例9～實施例12之氧化物燒結體均係作為方鐵錳礦型結晶相之 In_2O_3 型結晶相為主成分。

又，以與實施例1～實施例8同樣之方法，測定氧化物燒結體之W含有率及Zn含有率、視密度、鎢之原子價、及W鍵結能。將結果匯總於表2。

8.靶之製作

與實施例1～實施例8之情形同樣地，將所獲得之氧化物燒結體加工為直徑3英吋(76.2 mm)且厚度5.0 mm之靶。

9.半導體裝置之製作

以與實施例1～實施例8之情形同樣之方式，製作半導體裝置即TFT。

10.半導體裝置之特性評價

以與實施例1～實施例8之情形同樣之方式，測定OFF電流、及ON電流之值相對於OFF電流之值之比。將結果匯總於表2。

又，以與實施例1～實施例8同樣之方式，測定氧化物半導體膜14之W含有率、Zn含有率、W/Zn原子比、氧化物半導體膜14中所含之鎢之原子價、及氧化物半導體膜14中所含之鎢之W鍵結能。將結果匯總於表2。

(實施例13～實施例24)

於製備原料粉末之2次混合物時，作為原料粉末，除煅燒粉末及 In_2O_3 粉末以外，添加表1所示之包含元素M之氧化物粉末(Al_2O_3 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 Ga_2O_3 、 HfO_2 、 SiO_2 、 V_2O_5 、 Nb_2O_3 、 ZrO_2 、 MoO_2 、 Ta_2O_3 、 Bi_2O_3)，除此以外，以與實施例1～實施例12同樣之方式製作包含固溶有鎢及鋅且進而含有元素M之方鐵錳礦型結晶相(In_2O_3 型相)之氧化物燒結體。將氧化物燒結體中之M含有率示於表2。實施例13～實施例24之氧化物燒結體均係作為方鐵錳礦型結晶相之 In_2O_3 型結晶相為主成分。將所獲得之氧化物燒結體加工為靶，以與實施例1～實施例12同樣之方式製作包含藉由使用該靶之DC磁控濺鍍法而形成之氧化物半導體膜之半導體裝置即TFT。

將所獲得之氧化物燒結體及氧化物半導體膜之物性及半導體裝置即TFT之特性匯總於表1及表2。物性及特性之測定方法與實施例1～實施例12相同。

(比較例1～比較例3)

製作氧化物燒結體時，於製備原料粉末之混合物後，不進行煅燒而使原料粉末之混合物成形並進行燒結，除此以外，以與實施例1～實施例8或實施例9～實施例12同樣之方式製作氧化物燒結體。將所獲得之氧化物燒結體加工為靶，以與實施例同樣之方式製作包含藉由使用該靶之DC磁控濺鍍法而形成之氧化物半導體膜之半導體裝置即TFT。確認，藉由不進行煅燒而使原料粉末之混合物成形並進行燒結，而未生成多氧化物結晶相。比較例1～比較例3之氧化物燒結體之視密度為 6.5 g/cm^3 以下。比較例1～比較例3之間， $\text{WO}_{2.72}$ 粉末或 WO_2 粉末、 ZnO 粉末或 SnO_2 粉末、及 In_2O_3 粉末之莫耳混合比率不同。

將所獲得之氧化物燒結體及氧化物半導體膜之物性及半導體裝置即TFT之特性匯總於表2。物性及特性之測定方法與實施例相同。

(實施例25～實施例28)

製備原料粉末之2次混合物時，作為原料粉末，除煅燒粉末及 In_2O_3 粉末以外，添加表3所示之包含元素M之氧化物粉末(TiO_2 、 SiO_2)，除此以外，以與實施例1～實施例12同樣之方式製作包含固溶有鎢及鋅且進而含有元素M之方鐵錳礦型結晶相(In_2O_3 型相)之氧化物燒結體。將氧化物燒結體中之M含有率、及元素M相對於In之原子比(M/In比)示於表3。實施例25～實施例28之氧化物燒結體均係作為方鐵錳礦型結晶相之 In_2O_3 型結晶相為主成分。將所獲得之氧化物燒結體加工為靶，以與實施例1～實施例12同樣之方式製作包含藉由使用該靶之DC磁控濺鍍法而形成之氧化物半導體膜之半導體裝置即TFT。

將所獲得之氧化物燒結體及氧化物半導體膜之物性及半導體裝置即TFT之特性匯總於表3。物性及特性之測定方法與實施例1～實施例12相同。

又，以如下順序對實施例25～實施例28測定氧化物半導體膜之電阻率。首先，以與實施例1～實施例8之「9.半導體裝置之製作 (3)氧化物半導體膜之形成」中所記載之方法同樣之方式形成氧化物半導體膜(不進行氧化物半導體膜形成後之蝕刻)。藉由四端子法對所獲得之氧化物半導體膜測定電阻率。此時，作為電極材，以電極間隔成為10 mm之方式利用濺鍍法形成Mo電極，一面對外側之電極彼此掃描-40 V～+40 V之電壓而使電流流過，一面測定內側之電極間之電壓，算出電阻率。將結果示於表3。為了使電阻率成為可用作氧化物半導體之 $1 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ 以上，於添加之元素M為Si之情形時，Si/In原子數比較佳為小於0.007，又，於添加之元素M為Ti之情形時，Ti/In原子數比較佳為小於0.004。隨著電阻率之增大可觀察到OFF電流之減少，TFT特性提高，於未達 $1 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ 之情形時，有OFF電流較高之傾向。

[表 3]

	原料粉末						煅燒溫度 °C	煅燒多氧化物種類	燒結溫度 °C	氧化物燒結體			
	莫耳混合比率			W 種類	M 種類	W粒徑 µm				視密度 (g/cm ³)	存在結晶相	固溶體之有無	
	W (%)	Z (%)	I (%)										M (%)
實施例25	4.8	4.8	88.0	2.4	WO _{2.72}	Ti	0.8	650	ZnWO ₄	1175	6.85	In ₂ O ₃	有
實施例26	4.8	4.8	89.8	0.6	WO _{2.72}	Ti	0.8	650	ZnWO ₄	1175	6.85	In ₂ O ₃	有
實施例27	4.8	4.8	89.4	1.0	WO _{2.72}	Si	0.8	650	ZnWO ₄	1175	6.80	In ₂ O ₃	有
實施例28	4.8	4.8	90.2	0.2	WO _{2.72}	Si	0.8	650	ZnWO ₄	1175	6.85	In ₂ O ₃	有

	氧化物燒結體						氧化物半導體膜						TFT特性	
	W 含有率 (at.%)	Zn 含有率 (at.%)	M 含有率 (at.%)	M/In 原子比	W 原子價	W鍵結能 (eV)	W含有率 (at.%)	Zn 含有率 (at.%)	W/Zn 原子比	W 原子價	W鍵結能 (eV)	OFF 電流 (A)	ON電流/ OFF電流比 (數量級)	電阻率 (Ωm)
實施例25	0.8	0.8	1.2	0.012	6	246.1	0.7	0.4	1.8	6	246.5	6×10 ⁻⁸	8	10
實施例26	0.8	0.8	0.3	0.003	6	246.1	0.7	0.4	1.8	6	246.5	1×10 ⁻¹³	8	8×10 ²
實施例27	0.8	0.8	0.5	0.005	6	245.8	0.7	0.4	1.8	6	246.2	1×10 ⁻¹³	8	8×10 ²
實施例28	0.8	0.8	1.0	0.010	6	246.1	0.7	0.4	1.8	6	246.5	6×10 ⁻⁸	8	10

應認為，此次所揭示之實施形態及實施例於所有方面均為例示，而並非限制性者。本發明之範圍由申請專利範圍所示而非上述之說明，意圖包括與申請專利範圍均等之意思及範圍內之全部變更。

【符號說明】

10	半導體裝置
11	基板
12	閘極電極
13	閘極絕緣膜
14	氧化物半導體膜
14c	通道部
14d	汲極電極形成用部
14s	源極電極形成用部
15	源極電極
16	汲極電極
C_w	通道寬度
C_L	通道長度

※ 申請案號：104109591

※ 申請日：104/03/25

※IPC 分類：

C23C 14/08 (2006.01)

C23C 14/34 (2006.01)

B22F 3/10 (2006.01)

H01L 21/363 (2006.01)

【發明名稱】

氧化物燒結體及其製造方法、濺鍍靶、及半導體裝置

【中文】

本發明提供一種氧化物燒結體、包含其之濺鍍靶、及包含使用該濺鍍靶利用濺鍍法而形成之氧化物半導體膜(14)的半導體裝置(10)，該氧化物燒結體係包含銮、鎢、及鋅者，且包含方鐵錳礦型結晶相作為主成分，視密度大於 6.5 g/cm^3 且為 7.1 g/cm^3 以下，鎢相對於銮、鎢及鋅之合計之含有率大於1.2原子%且小於30原子%，鋅相對於銮、鎢及鋅之合計之含有率大於1.2原子%且小於30原子%。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

10	半導體裝置
11	基板
12	閘極電極
13	閘極絕緣膜
14	氧化物半導體膜
14c	通道部
14d	汲極電極形成用部
14s	源極電極形成用部
15	源極電極
16	汲極電極
C_w	通道寬度
C_L	通道長度

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

圖式

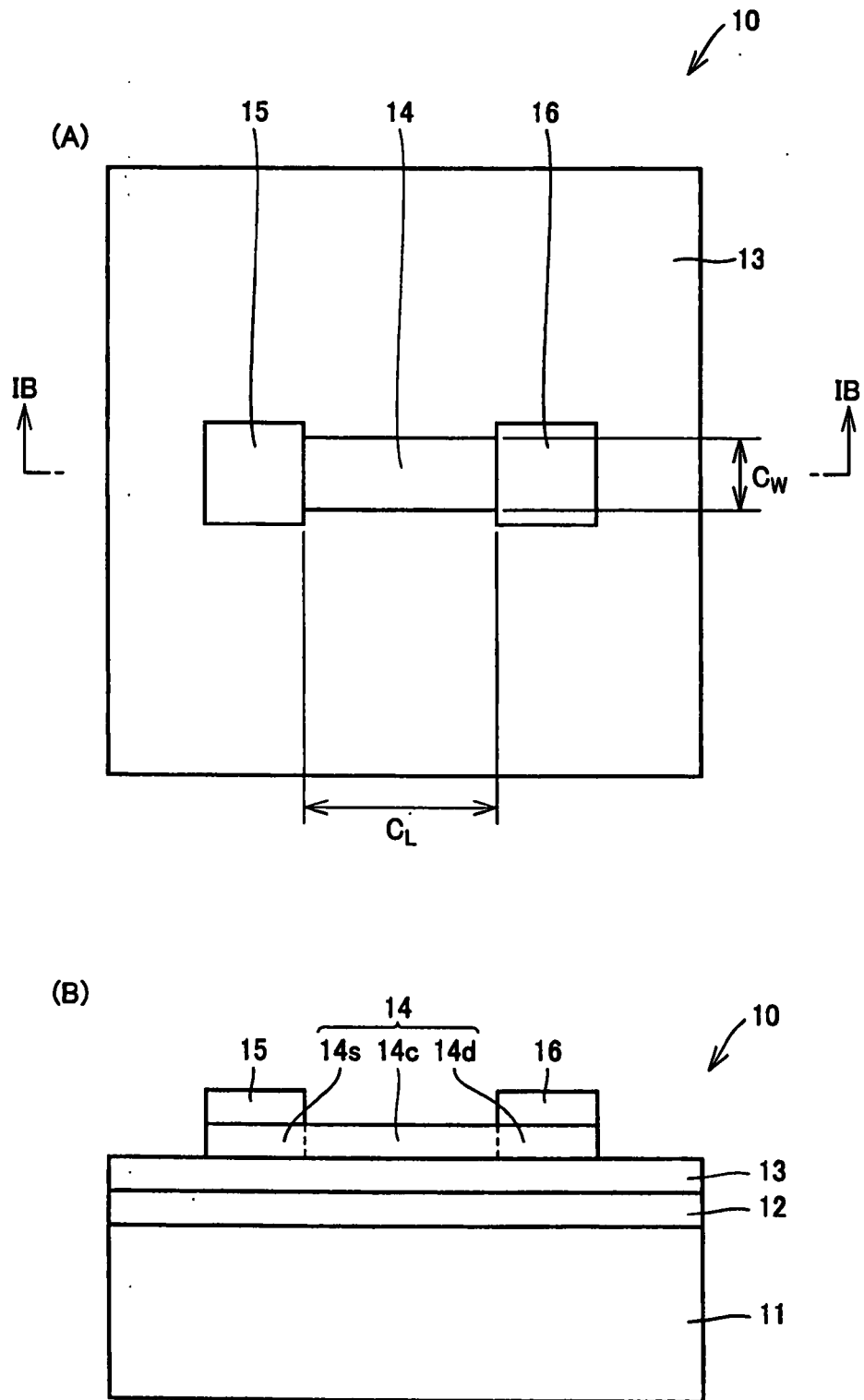


圖1

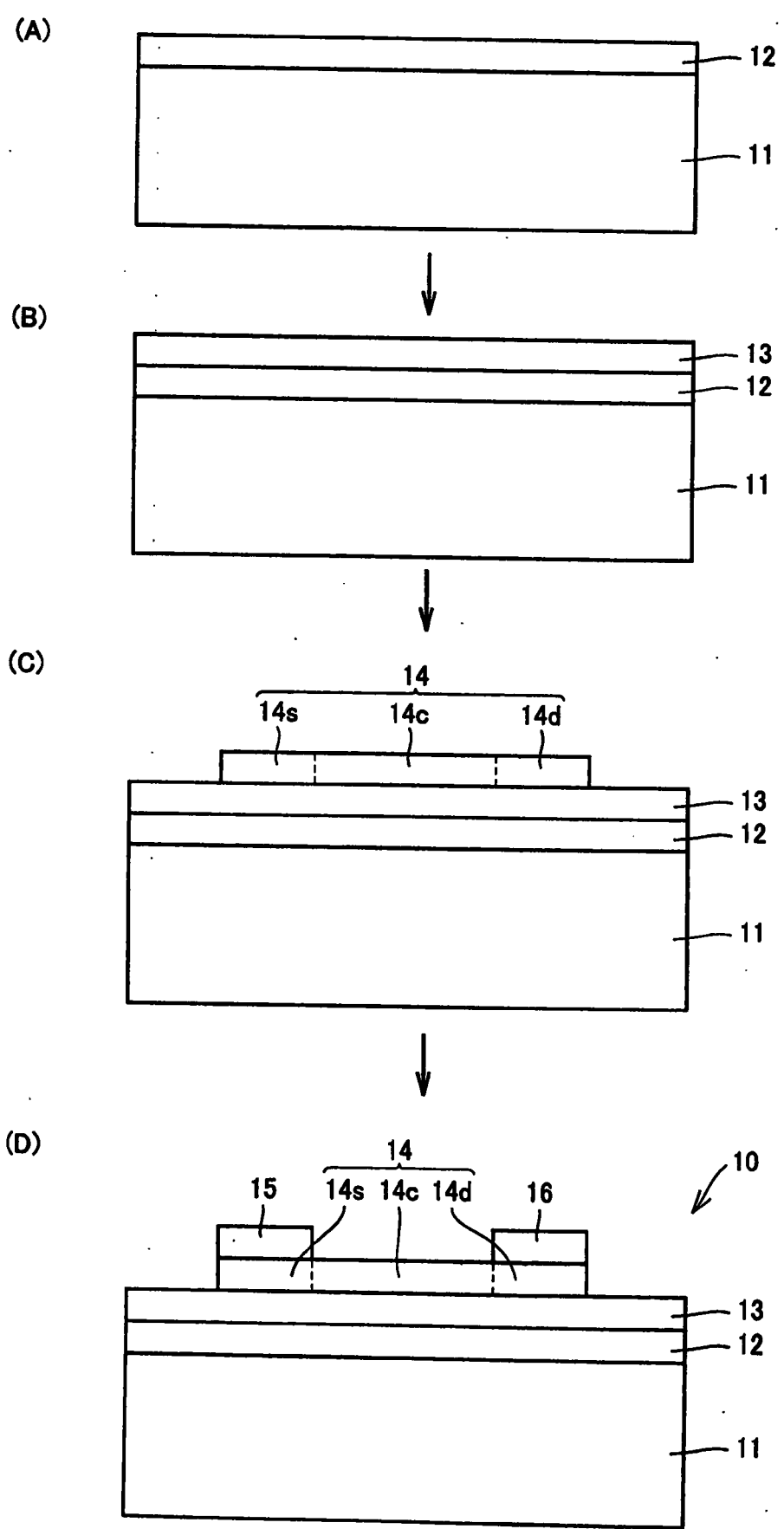


圖2

申請專利範圍

1. 一種氧化物燒結體，其係包含銮、具有6價及4價之至少1個原子價之鎢、及鋅者，且
其包含方鐵錳礦型結晶相，視密度大於 6.5 g/cm^3 且為 7.1 g/cm^3 以下，
上述氧化物燒結體中之鎢相對於銮、鎢及鋅之合計之含有率大於1.2原子%且小於30原子%，
上述氧化物燒結體中之鋅相對於銮、鎢及鋅之合計之含有率大於1.2原子%且小於30原子%。
2. 如請求項1之氧化物燒結體，其係包含方鐵錳礦型結晶相作為主成分。
3. 如請求項1之氧化物燒結體，其中上述方鐵錳礦型結晶相包含銮氧化物作為主成分，且包含固溶於上述方鐵錳礦型結晶相之至少一部分之鎢及鋅。
4. 如請求項1之氧化物燒結體，其進而包含選自由鋁、鈦、鉻、鎘、鉛、銻、矽、鉬、釩、鈮、鉭、及鉍所組成之群中之至少1種元素，且
上述氧化物燒結體中之上述元素相對於銮、鎢、鋅及上述元素之合計之含有率為0.1原子%以上且10原子%以下。
5. 如請求項4之氧化物燒結體，其中上述氧化物燒結體中之矽相對於銮之原子比小於0.007。
6. 如請求項4之氧化物燒結體，其中上述氧化物燒結體中之鈦相對於銮之原子比小於0.004。
7. 如請求項1之氧化物燒結體，其包含藉由X射線光電子光譜法所測定之鍵結能為245 eV以上且250 eV以下之鎢。

8. 一種濺鍍靶，其包含如請求項1至7中任一項之氧化物燒結體。
9. 一種半導體裝置，其包含使用如請求項8之濺鍍靶利用濺鍍法而形成之氧化物半導體膜。
10. 如請求項9之半導體裝置，其中上述氧化物半導體膜中之鎢相對於銮、鎢及鋅之合計之含有率大於1.2原子%且小於30原子%，且
上述氧化物半導體膜中之鋅相對於銮、鎢及鋅之合計之含有率大於1.2原子%且小於30原子%。
11. 如請求項9之半導體裝置，其中上述氧化物半導體膜中之鎢相對於鋅之原子比大於0.5且小於3.0。
12. 如請求項9之半導體裝置，其中上述氧化物半導體膜中之矽相對於銮之原子比小於0.007，且上述氧化物半導體膜之電阻率為 $1 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ 以上。
13. 如請求項9之半導體裝置，其中上述氧化物半導體膜中之鈦相對於銮之原子比小於0.004，且上述氧化物半導體膜之電阻率為 $1 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ 以上。
14. 如請求項9之半導體裝置，其中上述氧化物半導體膜包含具有6價及4價之至少1個原子價之鎢。
15. 如請求項9之半導體裝置，其中上述氧化物半導體膜包含藉由X射線光電子光譜法所測定之鍵結能為245 eV以上且250 eV以下之鎢。
16. 一種氧化物燒結體之製造方法，其係如請求項1至6中任一項之氧化物燒結體的製造方法，且包括：
製備鋅氧化物粉末與鎢氧化物粉末之1次混合物之步驟，
藉由對上述1次混合物進行熱處理而形成煅燒粉末之步驟，
製備包含上述煅燒粉末之原料粉末之2次混合物之步驟，
藉由使上述2次混合物成形而形成成形體之步驟，及

藉由對上述成形體進行燒結而形成氧化物燒結體之步驟；且

上述形成煅燒粉末之步驟包括：藉由於含氧環境下以 550°C 以上且未達 1200°C 之溫度對上述1次混合物進行熱處理，而形成包含鋅及鎢之多氧化物粉末作為上述煅燒成粉末。

17. 如請求項16之氧化物燒結體之製造方法，其中上述鎢氧化物粉末包含選自由 WO_3 結晶相、 WO_2 結晶相、及 $\text{WO}_{2.72}$ 結晶相所組成之群中之至少1種結晶相。
18. 如請求項16之氧化物燒結體之製造方法，其中上述鎢氧化物粉末之中值粒徑 d_{50} 為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上且 $4\ \mu\text{m}$ 以下。
19. 如請求項16之氧化物燒結體之製造方法，其中上述多氧化物包含 ZnWO_4 型結晶相。