



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107001146 B

(45)授权公告日 2020.03.03

(21)申请号 201680003741.2

(73)专利权人 住友电气工业株式会社

(22)申请日 2016.05.06

地址 日本大阪府大阪市

(65)同一申请的已公布的文献号

(72)发明人 宫永美纪 缪谷研一 粟田英章

申请公布号 CN 107001146 A

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限公司 11219

(43)申请公布日 2017.08.01

代理人 王海川 穆德骏

(30)优先权数据

(51)Int.Cl.

2015-182931 2015.09.16 JP

C04B 35/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C23C 14/08(2006.01)

2017.05.19

C23C 14/34(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

H01L 21/363(2006.01)

PCT/JP2016/063646 2016.05.06

H01L 29/786(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

审查员 李慧

W02017/047152 JA 2017.03.23

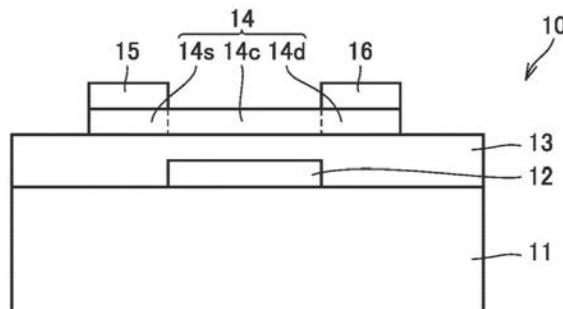
权利要求书2页 说明书31页 附图5页

(54)发明名称

氧化物烧结材料、氧化物烧结材料的制造方法、溅射靶和半导体装置的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种包含铟、钨和锌的氧化物烧结材料，所述氧化物烧结材料包含：第一晶相，所述第一晶相为所述氧化物烧结材料的主要成分并包含方铁锰矿型晶相；和第二晶相，所述第二晶相的锌的含量比所述第一晶相的锌的含量高，所述第二晶相包含平均长轴尺寸为 $3 \mu\text{m}$ 以上且 $50 \mu\text{m}$ 以下并且平均长径比为4以上且50以下的粒子。



1. 一种包含铟、钨和锌的氧化物烧结材料,所述氧化物烧结材料包含:

第一晶相,所述第一晶相为所述氧化物烧结材料的主要成分并包含方铁锰矿型晶相;和

第二晶相,所述第二晶相的锌的含量比所述第一晶相的锌的含量高,

所述第二晶相包含平均长轴尺寸为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下并且平均长径比为4以上且50以下的粒子,且

所述氧化物烧结材料中的锌对钨的原子比为3.8以上且小于100。

2. 根据权利要求1所述的氧化物烧结材料,其中,

所述氧化物烧结材料在X射线衍射中的 2θ 大于 34.74° 且小于 34.97° 的位置处具有第一衍射峰,并且在 2θ 大于 31.77° 且小于 32.00° 的位置处具有第二衍射峰,且

所述第一衍射峰的峰值强度Ia对所述第二衍射峰的峰值强度Ib之比Ia/Ib为0.05以上且3以下。

3. 根据权利要求1或2所述的氧化物烧结材料,其中,

所述氧化物烧结材料的表观密度为大于 6.4g/cm^3 且小于等于 7.5g/cm^3 ,

所述氧化物烧结材料中的钨的相对于铟、钨和锌的总量的含量为大于0.5原子%且小于等于5.0原子%,且

所述氧化物烧结材料中的锌的相对于铟、钨和锌的总量的含量为大于等于1.2原子%且小于50原子%。

4. 一种溅射靶,所述溅射靶包含权利要求1~3中任一项所述的氧化物烧结材料。

5. 一种半导体装置的制造方法,所述半导体装置包含氧化物半导体膜,所述制造方法包括:

准备权利要求4所述的溅射靶;和

使用所述溅射靶通过溅射法形成所述氧化物半导体膜。

6. 根据权利要求5所述的半导体装置的制造方法,其中,

所述氧化物半导体膜中的钨的相对于铟、钨和锌的总量的含量为大于0.5原子%且小于等于5.0原子%,

所述氧化物半导体膜中的锌的相对于铟、钨和锌的总量的含量为大于等于1原子%且小于50原子%,且

所述氧化物半导体膜中的锌对钨的原子比为大于1.0且小于100。

7. 根据权利要求5或6所述的半导体装置的制造方法,其中,

所述氧化物半导体膜由纳米晶体氧化物和无定形氧化物中的至少一种构成。

8. 一种氧化物烧结材料的制造方法,其为权利要求1~3中任一项所述的氧化物烧结材料的制造方法,所述制造方法包括:

制备氧化铟粉末和氧化钨粉末的一次混合物的步骤;

通过对所述一次混合物进行加热而形成煅烧粉末的步骤;

制备包含所述煅烧粉末的原料粉末的二次混合物的步骤;

通过将所述二次混合物成型而形成成型体的步骤;以及

通过对所述成型体进行烧结而形成氧化物烧结材料的步骤,

形成所述煅烧粉末的步骤包括通过在含氧气氛中在大于等于 700°C 且小于 1400°C 的温

度下对所述一次混合物进行加热而形成含有铟和钨的复合氧化物的粉末作为所述煅烧粉末。

9. 根据权利要求8所述的氧化物烧结材料的制造方法，其中，
所述复合氧化物包含In₆WO₁₂型晶相。

10. 一种氧化物烧结材料的制造方法，其为权利要求1～3中任一项所述的氧化物烧结材料的制造方法，所述制造方法包括：

制备氧化锌粉末和氧化钨粉末的一次混合物的步骤；
通过对所述一次混合物进行加热而形成煅烧粉末的步骤；
制备包含所述煅烧粉末的原料粉末的二次混合物的步骤；
通过将所述二次混合物成型而形成成型体的步骤；以及
通过对所述成型体进行烧结而形成氧化物烧结材料的步骤，

形成所述煅烧粉末的步骤包括通过在含氧气气氛中大于等于550℃且小于1200℃的温度下对所述一次混合物进行加热而形成含有锌和钨的复合氧化物的粉末作为所述煅烧粉末。

11. 根据权利要求10所述的氧化物烧结材料的制造方法，其中，
所述复合氧化物包含ZnWO₄型晶相。

12. 根据权利要求8～11中任一项所述的氧化物烧结材料的制造方法，其中，
所述氧化钨粉末包含选自由WO₃晶相、WO₂晶相和WO_{2.72}晶相构成的组中的至少一种晶相。

13. 根据权利要求8～11中任一项所述的氧化物烧结材料的制造方法，其中，
所述氧化钨粉末的中值粒径d₅₀为0.1μm以上且4μm以下。

14. 根据权利要求12所述的氧化物烧结材料的制造方法，其中，
所述氧化钨粉末的中值粒径d₅₀为0.1μm以上且4μm以下。

氧化物烧结材料、氧化物烧结材料的制造方法、溅射靶和半导体装置的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氧化物烧结材料、氧化物烧结材料的制造方法、溅射靶和半导体装置的制造方法。

[0002] 本申请要求于2015年9月16日提交的日本专利申请2015-182931号的优先权，并通过引用将其全部内容并入本文中。

背景技术

[0003] 通常，在液晶显示装置、薄膜EL（电致发光）显示装置、有机EL显示装置等中主要使用无定形硅（a-Si）膜充当作为半导体装置的TFT（薄膜晶体管）的沟道层的半导体膜。

[0004] 近年来，作为替代a-Si的材料，包含铟（In）、镓（Ga）和锌（Zn）的复合氧化物、即In-Ga-Zn基复合氧化物（也称为“IGZO”）一直在受到关注。能够预期这样的IGZO基氧化物半导体具有比a-Si中高的载流子迁移率。

[0005] 例如，日本特开2008-199005号公报（专利文献1）公开了，通过采用氧化物烧结材料作为靶的溅射法形成主要由IGZO构成的氧化物半导体膜。

[0006] 日本特开2008-192721号公报（专利文献2）公开了一种作为适用于通过溅射法等形成氧化物半导体膜时的材料的、含有In和钨（W）的氧化物烧结材料。

[0007] 此外，日本特开平09-071860号公报（专利文献3）公开了含有In和Zn的氧化物烧结材料。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1：日本特开2008-199005号公报

[0011] 专利文献2：日本特开2008-192721号公报

[0012] 专利文献3：日本特开平09-071860号公报

发明内容

[0013] 本发明一个实施方案的氧化物烧结材料为包含铟、钨和锌的氧化物烧结材料，所述氧化物烧结材料包含：第一晶相，所述第一晶相为所述氧化物烧结材料的主要成分并包含方铁锰矿型晶相；和第二晶相，所述第二晶相的锌的含量比所述第一晶相的锌的含量高，所述第二晶相包含平均长轴尺寸为3μm以上且50μm以下并且平均长径比为4以上且50以下的粒子。

[0014] 本发明另一个实施方案的溅射靶包含上述实施方案的氧化物烧结材料。

[0015] 本发明又一个方面的半导体装置的制造方法为包含氧化物半导体膜的半导体装置的制造方法，所述方法包括：准备上述实施方案的溅射靶；和使用所述溅射靶通过溅射法形成所述氧化物半导体膜。

[0016] 本发明又一个实施方案的氧化物烧结材料的制造方法为上述实施方案的氧化物

烧结材料的制造方法,所述方法包括:制备氧化铟粉末和氧化钨粉末的一次混合物的步骤;通过对所述一次混合物进行加热而形成煅烧粉末的步骤;制备包含所述煅烧粉末的原料粉末的二次混合物的步骤;通过将所述二次混合物成型而形成成型体的步骤;以及通过对所述成型体进行烧结而形成氧化物烧结材料的步骤,形成所述煅烧粉末的步骤包括通过在含氧气氛中在大于等于700℃且小于1400℃的温度下对所述一次混合物进行加热而形成含有铟和钨的复合氧化物的粉末作为所述煅烧粉末。

[0017] 本发明又一个实施方案的氧化物烧结材料的制造方法为上述实施方案的氧化物烧结材料的制造方法,所述方法包括:制备氧化锌粉末和氧化钨粉末的一次混合物的步骤;通过对所述一次混合物进行加热而形成煅烧粉末的步骤;制备包含所述煅烧粉末的原料粉末的二次混合物的步骤;通过将所述二次混合物成型而形成成型体的步骤;以及通过对所述成型体进行烧结而形成氧化物烧结材料的步骤,形成所述煅烧粉末的步骤包括通过在含氧气氛中在大于等于550℃且小于1200℃的温度下对所述一次混合物进行加热而形成含有锌和钨的复合氧化物的粉末作为所述煅烧粉末。

附图说明

- [0018] 图1A为显示本发明一个实施方案的示例性半导体装置的示意俯视图。
- [0019] 图1B为沿图1A中所示的IB-IB线取的示意剖视图。
- [0020] 图2为显示本发明一个实施方案的另一个示例性半导体装置的示意剖视图。
- [0021] 图3为显示本发明一个实施方案的又一个示例性半导体装置的示意剖视图。
- [0022] 图4A为显示图1A和1B中所示的半导体装置的示例性制造方法的示意剖视图。
- [0023] 图4B为显示图1A和1B中所示的半导体装置的示例性制造方法的示意剖视图。
- [0024] 图4C为显示图1A和1B中所示的半导体装置的示例性制造方法的示意剖视图。
- [0025] 图4D为显示图1A和1B中所示的半导体装置的示例性制造方法的示意剖视图。
- [0026] 图5A为显示图2中所示的半导体装置的示例性制造方法的示意剖视图。
- [0027] 图5B为显示图2中所示的半导体装置的示例性制造方法的示意剖视图。
- [0028] 图5C为显示图2中所示的半导体装置的示例性制造方法的示意剖视图。
- [0029] 图5D为显示图2中所示的半导体装置的示例性制造方法的示意剖视图。

具体实施方式

- [0030] <发明想要解决的技术问题>
- [0031] 当将氧化物烧结材料应用于溅射靶时,通常通过研磨、切割等将溅射靶加工成期望的形状。由于氧化物烧结材料在这样的加工期间可能会缺损或破裂,因此期望氧化物烧结材料具有高的机械强度。
- [0032] 另外,当使用氧化物烧结材料作为溅射靶形成薄膜时,对溅射靶施加预定的功率。此时,随着施加的功率增加,溅射靶的温度升高,结果是氧化物烧结材料由于热疲劳或氧化物烧结材料与其上粘附有氧化物烧结材料的铜背衬板之间的热膨胀差而产生破裂。因此,氧化物烧结材料可能变得不能用作溅射靶。为了增加施加的电压而不产生如上所述的破裂,需要:增加氧化物烧结材料的机械强度,以使得即使在施加应力的状态下仍能避免氧化物烧结材料破裂;和增加氧化物烧结材料的热导率,以提高经由铜背衬板进行的水冷却效

率。

[0033] 鉴于以上,本发明的目的是提供:能够显现高机械强度和高热导率的氧化物烧结材料;所述氧化物烧结材料的制造方法;包含所述氧化物烧结材料的溅射靶;以及包含使用所述溅射靶形成的氧化物半导体膜的半导体装置的制造方法。

[0034] <发明的有益效果>

[0035] 根据上述说明,能够提供:能够显现高机械强度和高热导率的氧化物烧结材料;以及所述氧化物烧结材料的制造方法。此外,根据上述说明,能够提供具有高场效应迁移率和高可靠性两者的半导体装置。

[0036] <本发明实施方案的说明>

[0037] 首先,列出本发明的实施方案并进行说明。

[0038] [1]本发明一个实施方案的氧化物烧结材料为包含铟(In)、钨(W)和锌(Zn)的氧化物烧结材料,所述氧化物烧结材料包含:第一晶相,所述第一晶相为所述氧化物烧结材料的主要成分并包含方铁锰矿型晶相;和第二晶相,所述第二晶相的锌的含量比所述第一晶相的锌的含量高,所述第二晶相包含平均长轴尺寸为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下并且平均长径比为4以上且50以下的粒子。第二晶相包含在氧化物烧结材料的一部分中。本实施方案的氧化物烧结材料能够显现高机械强度和高热导率。而且,本实施方案的氧化物烧结材料即使在较低的烧结温度下也能显现高的表观密度(其是指烧结后的表观密度,也称为“烧结密度”)。本实施方案的氧化物烧结材料能够适合用作形成包含在半导体装置中的氧化物半导体膜(例如,充当沟道层的氧化物半导体膜)的溅射靶。根据本实施方案的氧化物烧结材料,能够获得具有高的场效应迁移率和高可靠性的半导体装置。

[0039] [2]本实施方案的氧化物烧结材料在X射线衍射中的 2θ 大于 34.74° 且小于 34.97° 的位置处具有第一衍射峰,并且在 2θ 大于 31.77° 且小于 32.00° 的位置处具有第二衍射峰,且在这种情况下,所述第一衍射峰的峰值强度Ia对所述第二衍射峰的峰值强度Ib之比Ia/Ib为0.05以上且3以下。Ia/Ib落在该范围内对于即使在较低的烧结温度下也实现具有高表观密度并且显现高热导率的氧化物烧结材料是有利的,并且对于提高半导体装置的场效应迁移率和可靠性也是有利的。

[0040] [3]优选地,本实施方案的氧化物烧结材料的表观密度为大于 6.4g/cm^3 且小于等于 7.5g/cm^3 ,所述氧化物烧结材料中的钨的相对于铟、钨和锌的总量的含量(下文中,也称作氧化物烧结材料的“W含量”)为大于0.5原子%且小于等于5.0原子%,所述氧化物烧结材料中的锌的相对于铟、钨和锌的总量的含量(下文中,也称作氧化物烧结材料的“Zn含量”)为大于等于1.2原子%且小于50原子%,且所述氧化物烧结材料中的锌对钨的原子比(下文中,也称作氧化物烧结材料的“Zn/W比”)为大于1.0且小于100。落在上述范围内的表观密度对于使用本实施方案的氧化物烧结材料作为溅射靶是有利的。落在上述范围内的W含量、Zn含量和Zn/W比对于即使在较低的烧结温度下也实现具有高表观密度并且显现高热导率的氧化物烧结材料是有利的,并且对于提高半导体装置的场效应迁移率和可靠性也是有利的。

[0041] [4]本发明另一个实施方案的溅射靶包含上述实施方案的氧化物烧结材料。由于本实施方案的溅射靶包含上述实施方案的氧化物烧结材料,因此所述溅射靶适用于通过溅射法形成具有高的场效应迁移率和高可靠性的半导体装置的氧化物半导体膜。

[0042] [5]本发明又一个实施方案的半导体装置的制造方法为包含氧化物半导体膜的半导体装置的制造方法,所述方法包括:准备上述实施方案的溅射靶;和使用所述溅射靶通过溅射法形成所述氧化物半导体膜。由于通过本实施方案的制造方法获得的半导体装置包含使用上述实施方案的溅射靶通过溅射法而形成的氧化物半导体膜,因此能够显现高的场效应迁移率和高可靠性。尽管本文中说明的半导体装置没有特别限制,但是其适当的例子为包含使用上述实施方案的溅射靶通过溅射法形成的氧化物半导体膜作为沟道层的TFT(薄膜晶体管)。

[0043] [6]优选地,在本实施方案的半导体装置的制造方法中,在获得的氧化物半导体膜中的钨的相对于铟、钨和锌的总量的含量(下文中,也称作氧化物半导体膜的“W含量”)为大于0.5原子%且小于等于5.0原子%,所述氧化物半导体膜中的锌的相对于铟、钨和锌的总量的含量(下文中,也称作氧化物半导体膜的“Zn含量”)为大于等于1原子%且小于50原子%,且所述氧化物半导体膜中的锌对钨的原子比(下文中,也称作氧化物半导体膜的“Zn/W比”)为大于1.0且小于100。由于通过本实施方案的制造方法获得的半导体装置包含使用上述实施方案的溅射靶形成的氧化物半导体膜,因此能够显现高的场效应迁移率和高可靠性。

[0044] [7]在本实施方案的半导体装置的制造方法中,获得的氧化物半导体膜能够由纳米晶体氧化物和无定形氧化物中的至少一种构成。这在提高包含氧化物半导体膜例如作为沟道层的半导体装置的场效应迁移率和可靠性方面是有利的。

[0045] [8]本发明又一个实施方案的氧化物烧结材料的制造方法为上述实施方案的氧化物烧结材料的制造方法,所述方法包括:制备氧化铟粉末和氧化钨粉末的一次混合物的步骤;通过对所述一次混合物进行加热而形成煅烧粉末的步骤;制备包含所述煅烧粉末的原料粉末的二次混合物的步骤;通过将所述二次混合物成型而形成成型体的步骤;以及通过对所述成型体进行烧结而形成氧化物烧结材料的步骤,形成所述煅烧粉末的步骤包括通过在含氧气氛中在大于等于700℃且小于1400℃的温度下对所述一次混合物进行加热而形成含有铟和钨的复合氧化物的粉末作为所述煅烧粉末。根据本实施方案的氧化物烧结材料的制造方法,能够比较容易地获得具有高机械强度和高热导率的氧化物烧结材料、或者不仅具有高机械强度和高热导率而且即使在较低的烧结温度下也具有高表观密度的氧化物烧结材料。

[0046] [9]在[8]中的实施方案的所述氧化物烧结材料的制造方法中,所述复合氧化物能够包含In₆WO₁₂型晶相。这对于获得具有高表观密度和机械强度以及高热导率的氧化物烧结材料是有利的。

[0047] [10]本发明又一个实施方案的氧化物烧结材料的制造方法为上述实施方案的氧化物烧结材料的制造方法,所述方法包括:制备氧化锌粉末和氧化钨粉末的一次混合物的步骤;通过对所述一次混合物进行加热而形成煅烧粉末的步骤;制备包含所述煅烧粉末的原料粉末的二次混合物的步骤;通过将所述二次混合物成型而形成成型体的步骤;以及通过对所述成型体进行烧结而形成氧化物烧结材料的步骤,形成所述煅烧粉末的步骤包括通过在含氧气氛中在大于等于550℃且小于1200℃的温度下对所述一次混合物进行加热而形成含有锌和钨的复合氧化物的粉末作为所述煅烧粉末。根据本实施方案的氧化物烧结材料的制造方法,能够相对容易地获得具有高机械强度和高热导率的氧化物烧结材料、或者不

仅具有高机械强度和高热导率而且即使在较低的烧结温度下也具有高表观密度的氧化物烧结材料。

[0048] [11]在[10]中的实施方案的所述氧化物烧结材料的制造方法中,所述复合氧化物能够包含ZnW₀₄型晶相。这对于获得具有高表观密度和机械强度以及高热导率的氧化物烧结材料是有利的。

[0049] [12]在[8]～[10]中的实施方案的所述氧化物烧结材料的制造方法中,所述氧化钨粉末能够包含选自由W₀₃晶相、W₀₂晶相和W₀_{2.72}晶相构成的组中的至少一种晶相。这对于获得具有高表观密度和机械强度以及高热导率的氧化物烧结材料是有利的。

[0050] [13]在[8]～[12]中的实施方案的所述氧化物烧结材料的制造方法中,所述氧化钨粉末的中值粒径d₅₀能够为0.1μm以上且4μm以下。这对于获得具有高表观密度和机械强度以及高热导率的氧化物烧结材料是有利的。

[0051] <本发明实施方案的详情>

[0052] [第一实施方案:氧化物烧结材料]

[0053] 本实施方案的氧化物烧结材料为包含铟(In)、钨(W)和锌(Zn)的氧化物烧结材料。本实施方案的氧化物烧结材料包含:第一晶相,所述第一晶相为所述氧化物烧结材料的主要成分并包含方铁锰矿型晶相;和第二晶相,所述第二晶相的锌的含量比所述第一晶相的锌的含量高,所述第二晶相包含平均长轴尺寸为3μm以上且50μm以下并且平均长径比为4以上且50以下的粒子。第二晶相包含在氧化物烧结材料的一部分中。本实施方案的氧化物烧结材料能够显现高机械强度和高热导率。本实施方案的氧化物烧结材料能够适合用作形成半导体装置的氧化物半导体膜(例如,充当沟道层的氧化物半导体膜)的溅射靶。根据本实施方案的氧化物烧结材料,能够获得具有高的场效应迁移率和高可靠性的半导体装置。

[0054] (1) 第一晶相

[0055] 第一晶相为后述的高铟含量型晶相,其为氧化物烧结材料的主要成分并且至少包含方铁锰矿型晶相。在本说明书中,术语“方铁锰矿型晶相”为包括方铁锰矿晶相和如下所述相的总称:在方铁锰矿晶相的至少一部分中包含至少一种In以外的金属元素并具有与方铁锰矿晶相相同的晶体结构。所述方铁锰矿晶相为氧化铟(In₂O₃)的晶相之一,代表JCPDS卡片的6-0416中规定的晶体结构,且也称为“C型稀土氧化物相”(或“C稀土结构相”)。

[0056] 能够通过X射线衍射来鉴定是否包含方铁锰矿型晶相。具体地,通过X射线衍射确认方铁锰矿型晶相的存在,由此能够测定各面间距。对于X射线衍射的测定条件,采用后述“(3) 氧化物烧结材料的X射线衍射特性”中所示的条件。

[0057] 表述“包含方铁锰矿型晶相的第一晶相为氧化物烧结材料的主要成分”意指在氧化物烧结材料中具有高的In含量的高铟含量型晶相如方铁锰矿型晶相或钨酸铟化合物晶相的比例(高铟含量型晶相占有率)为50%以上。

[0058] “高铟含量型晶相占有率”按如下测定。首先,从氧化物烧结材料的一部分选取样品,并对该样品的表面进行抛光以使其表面平滑。接着,采用SEM-EDX(带有能量色散X射线荧光发射光谱仪的扫描二次电子显微镜)通过SEM(扫描二次电子显微镜)观察样品的表面,并通过EDX(能量色散X射线荧光发射光谱仪)分析各晶粒中的金属元素的组成比。然后,基于这些晶粒的金属元素的组成比的倾向,将晶粒进行分组。具体地,将晶粒分为:Zn的含量(Zn相对于In、W和Zn的总量的含量(原子%))比后述的组B高的晶粒的组A;和具有非常低的

Zn含量或不含Zn并且In含量(In相对于In、W和Zn的总量的含量(原子%))比组A高的晶粒的组B(高铟含量型晶相)。在这种情况下,将组B的晶粒确定为第一晶相(In_2O_3 相等)。第一晶相不仅能够包含方铁锰矿型晶相,而且能够包含钨酸铟化合物晶相等。此外,将氧化物烧结材料中的“高铟含量型晶相占有率”定义为高铟含量型晶相(组B)的面积在已进行了上述测定的氧化物烧结材料的表面中的比例(百分比)。在这样包含第一晶相(高铟含量型晶相)作为主要成分的本实施方案的氧化物烧结材料中,按照该定义的高铟含量型晶相占有率为50%以上。

[0059] 在第一晶相的至少一部分中,W和/或Zn可以固溶。这对于实现具有高机械强度并且显现高热导率的氧化物烧结材料是有利的,并且对于提高包含使用所述氧化物烧结材料形成的氧化物半导体膜作为沟道层的半导体装置的场效应迁移率和可靠性也是有利的。

[0060] 表述“W和/或Zn固溶在第一晶相的至少一部分中”意指:W和/或Zn置换性地固溶在第一晶相的至少一部分晶格中;W和/或Zn填隙性地固溶在晶格中;或者W和/或Zn置换性地和填隙性地固溶。

[0061] 当在本实施方案的氧化物烧结材料中的W和/或Zn固溶在包含在第一晶相中的方铁锰矿型晶相的至少一部分中时,面间距变得比JCPDS卡片的6-0416中规定的面间距宽或窄。在X射线衍射中,峰位置移动到高角度侧或者移动到低角度侧。当确认了这样的峰位移并且通过使用SEM-EDX(带有能量色散X射线荧光发射光谱仪的扫描二次电子显微镜)或TEM-EDX(带有能量色散X射线荧光发射光谱仪的透射型二次电子显微镜)的表面分析确认了存在具有其中混入In和W和/或Zn的区域时,能够确定W和/或Zn固溶在包含在第一晶相中的方铁锰矿型晶相中。

[0062] 或者,虽然使用ICP(电感耦合等离子体)质谱法、SEM-EDX或其它元素鉴定方法对其中的元素进行鉴定而确认了In以及W和/或Zn的存在,但是在X射线衍射中未确认W和/或Zn的氧化物,据此也能够确定W和/或Zn固溶在包含在第一晶相中的方铁锰矿型晶相中。

[0063] 第一晶相能够还包含钨酸铟化合物晶相。还包含钨酸铟化合物晶相对于实现具有高机械强度并且显现高热导率的氧化物烧结材料是有利的,并且对于提高包含使用所述氧化物烧结材料形成的氧化物半导体膜作为沟道层的半导体装置的场效应迁移率和可靠性也是有利的。钨酸铟化合物晶相为能够包含在氧化物烧结材料的一部分中的相。

[0064] 在本说明书中,“钨酸铟化合物晶相”为以In、W、O作为其主要成分的晶相。其实例包括 In_6WO_{12} 晶相、 InW_3O_9 相等。 In_6WO_{12} 晶相为具有三方晶系结构和JCPDS卡片的01-074-1410中规定的晶体结构的钨酸铟化合物晶相。只要显现该晶体结构,则氧可能欠缺,或者金属可能固溶,导致晶格常数变化。 InW_3O_9 相为具有六方晶系结构和JCPDS卡片的33-627中规定的晶体结构的钨酸铟化合物晶相。只要显现该晶体结构,则氧可能欠缺,或者金属可能固溶,导致晶格常数变化。

[0065] 通过在X射线衍射中获得属于钨酸铟化合物晶相的峰,确认了钨酸铟化合物晶相的存在。

[0066] (2) 第二晶相

[0067] 本实施方案的氧化物烧结材料还包含Zn含量(Zn相对于In、W和Zn的总量的含量(原子%))比第一晶相的Zn含量高的第二晶相。第二晶相为包含在氧化物烧结材料的一部分中的相。第二晶相优选具有50原子%以上的Zn含量。为了实现具有高机械强度并显现高

热导率的氧化物烧结材料,第二晶相的Zn含量更优选为60原子%以上,且还优选为70原子%以上。第二晶相的Zn含量可以为100原子%。

[0068] 通过在确定高铟含量型晶相占有率时进行的采用SEM-EDX的表面分析能够确认第二晶相的存在,且第二晶相由包含作为表面分析的结果而划分为组A的晶粒的晶相表示。

[0069] 第二晶相能够为例如六方晶系纤维锌矿型晶相、钨酸锌化合物晶相、六方晶层状晶相、它们的组合等。在本说明书中,术语“六方晶系纤维锌矿型晶相”为包含六方晶系纤维锌矿晶相和其中在至少一部分六方晶系纤维锌矿晶相中包含Zn以外的至少一种金属元素并具有与六方晶系纤维锌矿晶相相同的晶体结构的相的总称。六方晶系纤维锌矿晶相为一种氧化锌(ZnO)的晶相,并且是由空间群P63mc和空间群号186表示并且在JCPDS卡片的01-079-0207中规定的晶体结构。通过在X射线衍射中获得属于六方晶系纤维锌矿型晶相的峰,能够确认六方晶系纤维锌矿型晶相的存在。

[0070] 六方晶系纤维锌矿型晶相包含ZnO作为其主要成分,且W和/或In可以置换性和/或填隙性地固溶在六方晶系纤维锌矿型晶相的至少一部分中。为了确认其固溶,可以使用与上述确认是否“W和/或Zn固溶在第一晶相的至少一部分中”的方法一样的采用X射线衍射、SEM-EDX或TEM-EDX的方法。

[0071] 在本说明书中,术语“钨酸锌化合物晶相”为以Zn、W和O作为其主要成分的晶相。其实例为ZnWO₄型晶相。术语“ZnWO₄型晶相”为包含ZnWO₄晶相和其中在ZnWO₄晶相的至少一部分中含有Zn和W以外的至少一种元素并具有与ZnWO₄晶相相同的晶体结构的相的总称。ZnWO₄晶相为具有由空间群P12/c1(13)表示的晶体结构并具有JCPDS卡片的01-088-0251中规定的晶体结构的钨酸锌化合物晶相。只要显现该晶体结构,则氧可能欠缺,或者金属可能固溶,导致晶格常数变化。

[0072] 通过在X射线衍射中获得属于钨酸锌化合物晶相的峰,能够确认钨酸锌化合物晶相的存在。此外,通过在确定高铟含量型晶相占有率时进行的采用SEM-EDX的表面分析能够确认钨酸锌化合物晶相的比例。具体地,在作为表面分析的结果而划分的组A中,钨酸锌化合物晶相由含有Zn和W的晶粒表示,更典型地,由其中以使Zn含量(Zn相对于In、W和Zn的总量的含量(原子%))和W含量(W相对于In、W和Zn的总量的含量(原子%))接近于在上述X射线衍射中的钨酸锌化合物晶相中的含量的比例混合Zn和W的晶粒表示,由此确认了钨酸锌化合物晶相的比例。

[0073] 六方晶层状晶相的实例能够包含In₂O₃(ZnO)₅等。通过在X射线衍射中获得属于六方晶层状晶相的峰,能够确认六方晶层状晶相如In₂O₃(ZnO)₅的存在。W和/或In可以置换性和/或填隙性地固溶在六方晶层状晶相的至少一部分中。为了确认其固溶,可以使用与上述确认是否“W和/或Zn固溶在第一晶相的至少一部分中”的方法一样的采用X射线衍射、SEM-EDX或TEM-EDX的方法。

[0074] 如上所述,通过在确定高铟含量型晶相占有率时进行的采用SEM-EDX的表面分析能够确认第二晶相的存在,且第二晶相由包含作为表面分析的结果而划分为组A的晶粒的晶相表示。具体地,当存在Zn含量高于第一晶相的Zn含量的区域时,能够确定包含第二晶相。第二晶相可以为上述六方晶系纤维锌矿型晶相、钨酸锌化合物晶相和六方晶层状晶相以外的晶相。

[0075] 优选地,包含在第二晶相中的晶粒的平均长轴尺寸为3μm以上且50μm以下,并且平

均长径比为4以上且50以下。这对于实现具有高机械强度并且显现高热导率的氧化物烧结材料是有利的，并且对于提高包含使用氧化物烧结材料形成的氧化物半导体膜作为沟道层的半导体装置的场效应迁移率和可靠性也是有利的。

[0076] 平均长轴尺寸和平均长径比按如下确定。当将反射电子图像用于在确定高铟含量型晶相占有率时进行的采用SEM-EDX的表面分析中的SEM观察时，代表第二晶相的组A比分类为第一晶相的组B的灰度更深。对以500倍放大率拍摄的反射电子图像中在更深灰度中观察到的包含在第二晶相中的各个晶粒的长轴长度和短轴长度进行测定，以计算长径比，其为长轴长度对短轴长度之比（长轴长度/短轴长度）。在长轴长度的1/2处测定短轴长度。需要说明的是，待测定的第二晶相不需要是单晶，并且可以包含聚集的多晶的粒子，并且将由第一晶相包围的独立的第二晶相的区域作为一个粒子进行测定。

[0077] 在SEM观察中以500倍放大率拍摄的反射电子图像中在 $170\mu\text{m} \times 250\mu\text{m}$ 的视野中，随机地测定源自第二晶相的100个短轴长度和100个长轴长度，并且将从第三大至第二十二大长轴长度的20个长轴长度的平均值作为平均长轴尺寸。

[0078] 类似地，在SEM观察中以500倍放大率拍摄的反射电子图像中在 $170\mu\text{m} \times 250\mu\text{m}$ 的视野中，随机地测定源自第二晶相的100个短轴长度和100个长轴长度，以计算第二晶相中各个粒子的长径比（长轴长度/短轴长度）。然后，将从第三大至第二十二大长径比的20个长径比的平均值作为平均长径比。

[0079] $3\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下的平均长轴尺寸有利于提高氧化物烧结材料的机械强度和热导率。当平均长轴尺寸小于 $3\mu\text{m}$ 时，不能获得足够高的机械强度和热导率。当平均长轴尺寸大于 $50\mu\text{m}$ 时，不易于获得足够高的机械强度。平均长轴尺寸优选为 $10\mu\text{m}$ 以上，且更优选为 $15\mu\text{m}$ 以上。此外，平均长轴尺寸优选为 $40\mu\text{m}$ 以下，且更优选为 $30\mu\text{m}$ 以下。

[0080] 4以上且50以下的平均长径比有利于提高机械强度，并且还有利于提高热导率。当平均长径比小于4时，获得不了足够高的机械强度和热导率。当平均长径比大于50时，获得不了足够高的表观密度，由此导致机械强度低。平均长径比优选为6以上，且更优选为8以上。另外，平均长径比优选为40以下，且更优选为30以下。

[0081] (3) 氧化物烧结材料的X射线衍射特性

[0082] 本实施方案的氧化物烧结材料在X射线衍射中的 2θ 大于 34.74° 且小于 34.97° 的位置处具有第一衍射峰，并且在 2θ 大于 31.77° 且小于 32.00° 的位置处具有第二衍射峰，且所述第一衍射峰的峰值强度Ia对所述第二衍射峰的峰值强度Ib之比Ia/Ib优选为0.05以上且3以下。落入该范围的Ia/Ib有利于实现即使在较低的烧结温度下也具有高表观密度并且显现高热导率的氧化物烧结材料，并且还有利于提高包含使用所述氧化物烧结材料形成的氧化物半导体膜作为沟道层的半导体装置的场效应迁移率和可靠性。第一衍射峰和第二衍射峰可以得自相同的晶相。当未从相同的晶相获得第一衍射峰和第二衍射峰时，具有第二衍射峰的晶相可以为 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ ，但目前尚不确定。

[0083] 当Ia/Ib小于0.05时，获得的氧化物烧结材料的热导率不会很高。鉴于此，Ia/Ib更优选为0.1以上，且还优选为0.2以上。不易于制备具有大于3的Ia/Ib的氧化物烧结材料。为了获得高热导率，Ib/Ia更优选为2以下。

[0084] 在以下条件或同等条件下进行X射线衍射的测定。

[0085] (X射线衍射的测定条件)

- [0086] θ -2 θ 法,
- [0087] X射线源:Cu K α 射线,
- [0088] X射线管电压:45kV,
- [0089] X射线管电流:40mA,
- [0090] 步长(ステップ幅):0.03°,
- [0091] 步长时间(ステップ時間):1秒/步(秒/ステップ),
- [0092] 测定范围2 θ :10°~90°。
- [0093] 按如下确定X射线衍射中的峰值强度Ia和Ib。首先,在32.15°以上且32.90°以下的2 θ 的范围内,计算X射线衍射的信号强度I的平均值I_{ave}。接着,测定第一衍射峰的信号强度Ia'和第二衍射峰的信号强度Ib',并根据下式确定第一衍射峰的峰值强度Ia:
- [0094] Ia=Ia'-I_{ave}。
- [0095] 类似地,由下式确定第二衍射峰的峰值强度Ib:
- [0096] Ib=Ib'-I_{ave}。
- [0097] 这些计算旨在消除X射线衍射中的背景。
- [0098] 当样品中没有取向时,Ia/Ib表示其材料固有的值;然而,在本实施方案的氧化物烧结材料中,Ia/Ib可以表示与其材料固有的值不同的值。在这种情况下,认为第二晶相具有取向。由于氧化物烧结材料的热导率和机械强度能够随晶体取向而不同,因此在本实施方案的氧化物烧结材料中,0.05以上且3以下的Ia/Ib有利于实现高热导率和高机械强度。
- [0099] (4) 氧化物烧结材料的表观密度、W含量、Zn含量和Zn/W比
- [0100] 本实施方案的氧化物烧结材料的表观密度优选为大于6.4g/cm³且小于等于7.5g/cm³。此外,在本实施方案的氧化物烧结材料中,作为表观密度对其理论密度之比(表观密度/理论密度)的相对密度优选为94%以上。本实施方案的氧化物烧结材料的理论密度取决于In含量、W含量和Zn含量,且具有落在6.8g/cm³~7.5g/cm³范围内的计算值。
- [0101] 落在上述范围内的表观密度对于将本实施方案的氧化物烧结材料用作溅射靶是有利的。当将氧化物烧结材料用作溅射靶时,认为可以更加希望氧化物烧结材料具有较高的表观密度。氧化物烧结材料的低表观密度意味着在氧化物烧结材料中具有多个孔。在使用溅射靶的过程中,溅射靶的表面被氩离子蚀刻。因此,如果在氧化物烧结材料中存在孔,则这些孔在成膜期间露出而放出其中的气体,结果是这样从靶中放出的气体混入要沉积的氧化物半导体薄膜中。由此,膜特性劣化。此外,已知的是,如果氧化物烧结材料的表观密度低,则在成膜期间在靶上产生称为“结节(ノジュール)”的In绝缘体而阻止有利的溅射放电。另外鉴于此,希望提高氧化物烧结材料的表观密度。
- [0102] 优选本实施方案的氧化物烧结材料的W含量为大于0.5原子%且小于等于5.0原子%,Zn含量为大于等于1.2原子%且小于50原子%,且Zn/W比大于1.0且小于100。分别落在上述范围内的W含量、Zn含量和Zn/W比有利于即使在较低的烧结温度下仍实现具有高表观密度的氧化物烧结材料,并且显现高的热导率,并且还有利于提高包含使用所述氧化物烧结材料形成的氧化物半导体膜作为沟道层的半导体装置的场效应迁移率和可靠性。
- [0103] 为了提高场效应迁移率和可靠性,氧化物烧结材料的W含量更优选为0.6原子%以上且3原子%以下,且还优选为2原子%以下。如果氧化物烧结材料的W含量为0.5原子%以下,则在包含使用氧化物烧结材料形成的氧化物半导体膜作为沟道层的半导体装置中,可

靠性变低。如果氧化物烧结材料的W含量大于5原子%，则在包含使用含有这样的氧化物烧结材料的溅射靶形成的氧化物半导体膜作为沟道层的半导体装置中，场效应迁移率变低。

[0104] 因此，优选氧化物烧结材料的W含量的范围根据包含使用本实施方案的氧化物烧结材料形成的氧化物半导体膜作为沟道层的半导体装置的特性确定，且氧化物半导体膜的W含量通常表示对应氧化物烧结材料的W含量的值。然而，氧化物半导体膜的W含量不一定必须与氧化物烧结材料的W含量相同。

[0105] 通常，通过将氧化铟与氧化钨混合而获得的氧化物烧结材料的表观密度低。虽然通过含有Zn和增加W与Zn之间的接触点能够增加表观密度，但是考虑到半导体装置的特性而确定的期望的W含量小而落在大于0.5原子%且小于等于5.0原子%的范围内，从而优选增加Zn含量以实现具有较高表观密度的氧化物烧结材料。当Zn含量小于1.2原子%时，倾向于难以获得足够高的表观密度。当Zn含量为50原子%以上时，氧化物烧结材料的电阻变高，结果是在施加直流电压下倾向于难以进行溅射。此外，包含在第二晶相中的晶粒彼此连接，结果是变得难以通过测定来确认平均长轴尺寸和/或平均长径比是否落在上述预定的范围内。当Zn/W比为1.0以下时，倾向于难以获得足够高的表观密度。当Zn/W比为100以上时，氧化物烧结材料的电阻变高，结果是在施加直流电压下倾向于难以进行溅射。氧化物烧结材料中的In、Zn和W的含量能够通过ICP质量分析来测定。

[0106] 需要说明的是，本实施方案的氧化物烧结材料还可以包含锆(Zr)。锆的含量例如为 1×10^{17} 个原子/cm³以上且 1×10^{20} 个原子/cm³以下。虽然Zr是在氧化物烧结材料的制造过程中能够混入的元素，但是Zr不阻止实现高的表观密度和高的机械强度。Zr的存在和含量能够通过二次离子质谱仪进行确认。

[0107] (5) 氧化物烧结材料在溅射靶中的应用

[0108] 本实施方案的氧化物烧结材料能够适合用作溅射靶。术语“溅射靶”是指溅射法中的原料。溅射法是指如下方法：在成膜室中将溅射靶与基板对置，向溅射靶施加电压，并通过稀有气体离子对靶的表面进行溅射以放出构成靶的原子，并相应地将其沉积在基板上，从而形成由构成靶的原子构成的膜的方法。

[0109] 因为电流由于施加电压而流动，所以溅射靶被加热。因此，通常使用铟金属将氧化物烧结材料粘贴在铜背衬板上，并且通常从铜侧进行水冷却。随着对溅射靶施加的功率变高，溅射靶的加热温度也变得越高。

[0110] 为了进一步提高包含使用所述氧化物烧结材料作为溅射靶通过溅射法形成的氧化物半导体膜的半导体装置的可靠性，优选在溅射期间提高对溅射靶施加的功率。然而，这样的增加的施加功率导致溅射靶的加热温度高，结果是由于铜背衬板与氧化物烧结材料之间的热膨胀差而在成膜期间可能向所述氧化物烧结材料施加拉伸应力而使所述氧化物烧结材料破裂。为了抑制这种破裂，需要通过提高氧化物烧结材料的热导率来提高水冷却的冷却效率，并且即使在施加相同的功率的情况下也降低氧化物烧结材料的加热温度。此外，需要通过提高氧化物烧结材料的机械强度而即使在施加相同的拉伸应力的情况下也减少破裂的产生。本实施方案的氧化物烧结材料是特别具有预定的平均长轴尺寸和平均长径比并因此具有符合这样的要求的高的热导率和机械强度的氧化物烧结材料。

[0111] [第二实施方案：氧化物烧结材料的制造方法]

[0112] 本实施方案的一种氧化物烧结材料的制造方法为第一实施方案的氧化物烧结材

料的制造方法,且包括以下步骤:制备氧化锌粉末和氧化钨粉末的一次混合物的步骤;通过对所述一次混合物进行加热而形成煅烧粉末的步骤;制备包含所述煅烧粉末的原料粉末的二次混合物的步骤;通过将所述二次混合物成型而形成成型体的步骤;以及通过对所述成型体进行烧结而形成氧化物烧结材料的步骤。形成所述煅烧粉末的步骤包括通过在含氧气氛中在大于等于550℃且小于1200℃的温度下对所述一次混合物进行加热而形成含有Zn和W的复合氧化物的粉末作为所述煅烧粉末。

[0113] 根据上述制造方法,由于形成煅烧粉末的步骤包括通过在含氧气氛中在大于等于550℃且小于1200℃的温度下对氧化锌粉末和氧化钨粉末的一次混合物进行加热而形成含有Zn和W的复合氧化物粉末作为煅烧粉末,因此能够获得具有高机械强度和热导率并能够适合用作溅射靶的氧化物烧结材料。此外,根据上述制造方法,即使烧结温度较低,也能够获得表观密度高的氧化物烧结材料。关于复合氧化物,氧可能欠缺或金属可能被置换。

[0114] 当加热温度低于550℃时,未获得包含Zn和W的复合氧化物粉末。当加热温度大于等于1200℃时,包含Zn和W的复合氧化物粉末分解并飞散,或者复合氧化物粉末的粒径倾向于过大而不适合使用。

[0115] 另外,由于通过加热而形成包含Zn和W并作为煅烧粉末的复合氧化物粉末,因此能够更有效地提高包含使用含有获得的氧化物烧结材料的溅射靶形成的氧化物半导体膜作为沟道层的半导体装置的场效应迁移率和可靠性。

[0116] 优选包含Zn和W的复合氧化物包含ZnWO₄型晶相。因此,能够更有效地提高氧化物烧结材料的表观密度和机械强度。ZnWO₄型晶相为具有由空间群P12/c1(13)表达的晶体结构并具有在JCPDS卡片的01-088-0251中规定的晶体结构的钨酸锌化合物晶相。只要显现该晶体结构,则氧可能欠缺或金属可能固溶,导致晶格常数变化。通过X射线衍射测定鉴定ZnWO₄型晶相。

[0117] 另外,本实施方案的另一种氧化物烧结材料的制造方法为第一实施方案的氧化物烧结材料的制造方法,且包括如下步骤:制备氧化铟粉末和氧化钨粉末的一次混合物的步骤;通过对所述一次混合物进行加热而形成煅烧粉末的步骤;制备包含所述煅烧粉末的原料粉末的二次混合物的步骤;通过将所述二次混合物成型而形成成型体的步骤;以及通过对所述成型体进行烧结而形成氧化物烧结材料的步骤。所述形成煅烧粉末的步骤包括通过在含氧气氛中在大于等于700℃且小于1400℃的温度下对所述一次混合物进行加热而形成含有In和W的复合氧化物的粉末作为所述煅烧粉末。

[0118] 根据上述制造方法,由于形成煅烧粉末的步骤包括通过在含氧气氛中在大于等于700℃且小于1400℃的温度下对氧化锌粉末和氧化钨粉末的一次混合物进行加热而形成含有In和W的复合氧化物粉末作为煅烧粉末,因此能够获得具有高机械强度和热导率并能够适合用作溅射靶的氧化物烧结材料。此外,根据上述制造方法,即使烧结温度较低,也能够获得表观密度高的氧化物烧结材料。关于复合氧化物,氧可能欠缺或金属可能被置换。

[0119] 当加热温度低于700℃时,未获得包含In和W的复合氧化物粉末。当加热温度大于等于1400℃时,包含In和W的复合氧化物粉末分解并飞散,或者复合氧化物粉末的粒径倾向于过大而不适合使用。

[0120] 此外,由于通过加热而形成包含In和W并作为煅烧粉末的复合氧化物粉末,因此能够更有效地提高包含使用含有获得的氧化物烧结材料的溅射靶形成的氧化物半导体膜作

为沟道层的半导体装置的场效应迁移率和可靠性。

[0121] 优选包含In和W的复合氧化物包含 In_6WO_{12} 型晶相。因此,能够更有效地提高氧化物烧结材料的表观密度和机械强度。 In_6WO_{12} 晶相为具有三角晶系晶体结构并具有在JCPDS卡片的01-074-1410中规定的晶体结构的钨酸铟化合物晶相。只要显现该晶体结构,则氧可能欠缺或金属可能固溶,导致晶格常数变化。需要说明的是,由于在日本特开2004-091265号公报中公开的钨酸铟化合物晶相为 InW_3O_9 晶相、具有六方晶系的晶体结构并具有JCPDS卡片的33-627中规定的晶体结构,因此其晶体结构与 In_6WO_{12} 晶相的不同。通过X射线衍射测定鉴定 In_6WO_{12} 型晶相。

[0122] 已知W阻碍氧化铟的烧结,这进而阻碍了高表观密度氧化物烧结材料的实现。然而,根据本发明的制造方法,通过使用包含In和W的复合氧化物粉末、和/或包含Zn和W的复合氧化物粉末、和/或包含In和Zn的复合氧化物粉末,即使在低烧结温度的情况下也能够获得具有高表观密度的氧化物烧结材料。此外,获得的氧化物烧结材料具有高热导率。

[0123] 为了提高包含In、W和Zn的氧化物烧结材料的表观密度,在烧结期间存在包含熔点低的Zn和W的复合氧化物是有效的。为了达到这个目的,优选在烧结期间增加氧化钨与氧化锌之间的接触点,并形成包含Zn和W的复合氧化物。因此,为了即使在低的烧结温度下也获得高的表观密度、或获得较高的机械强度,优选采用以下方法:将预先合成的包含Zn和W的复合氧化物粉末用于制造过程的方法;和/或通过使用预先合成的包含In和W的复合氧化物粉末来增加与Zn的接触点的方法。这些方法可以单独或以组合的方式使用。例如,可以使用将预先合成的包含Zn和W的复合氧化物粉末用于制造过程的方法、以及使用预先合成的包含铟和钨的复合氧化物粉末的方法的两种方法。为了在低烧结温度的情况下实现高表观密度、高热导率和高机械强度,更优选至少使用将预先合成的包含Zn和W的复合氧化物粉末用于制造过程的方法。

[0124] 用于制造氧化物烧结材料的氧化钨粉末优选包含选自由 WO_3 晶相、 WO_2 晶相和 $WO_{2.72}$ 晶相构成的组中的至少一种晶相。这导致更有效地提高氧化物烧结材料的表观密度和机械强度,并且还有利于提高场效应迁移率和可靠性。

[0125] 此外,氧化钨粉末的中值粒径d50优选为0.1μm以上且4μm以下,更优选为0.2μm以上且2μm以下,且还优选为0.3μm以上且1.5μm以下。因此,能够更有效地提高氧化物烧结材料的表观密度和机械强度。中值粒径d50由BET比表面积测定来确定。当中值粒径d50小于0.1μm时,难以处理粉末,结果是倾向于难以将氧化锌粉末与氧化钨粉末均匀混合或难以将氧化铟粉末与氧化钨粉末均匀混合。

[0126] 同时,超过4μm的中值粒径d50导致在与氧化锌粉末混合后通过在含氧气氛中在大于等于550℃且小于1200℃的温度下进行加热而获得的包含Zn和W的复合氧化物粉末的粒径大,结果是倾向于难以提高氧化物烧结材料的表观密度和机械强度。类似地,大于4μm的中值粒径d50导致在与氧化铟粉末混合后通过在含氧气氛中在大于等于700℃且小于1400℃的温度下进行加热而获得的包含In和W的复合氧化物粉末的粒径大,结果是倾向于难以提高氧化物烧结材料的表观密度和机械强度。

[0127] 虽然本实施方案的氧化物烧结材料的制造方法没有特别限制,但是为了有效地形成第一实施方案的氧化物烧结材料,本实施方案的氧化物烧结材料的制造方法包括例如以下步骤。

[0128] (1) 准备原料粉末的步骤

[0129] 作为氧化物烧结材料的原料粉末,制备要包含在氧化物烧结材料中的金属元素的氧化物粉末如氧化铟粉末(例如 In_2O_3 粉末)、氧化钨粉末(例如 WO_3 粉末、 $WO_{2.72}$ 粉末或 WO_2 粉末)和氧化锌粉末(例如 ZnO 粉末)。为了提高半导体装置的场效应迁移率和可靠性,优选不仅将 WO_3 粉末、还将与 WO_3 粉末相比具有缺氧的化学组成的粉末如 $WO_{2.72}$ 粉末或 WO_2 粉末用作原料的氧化钨粉末。鉴于此,更优选将 $WO_{2.72}$ 粉末和 WO_2 粉末中的至少一者用作氧化钨粉末的至少一部分。为了防止金属元素和Si意外地引入氧化物烧结材料并获得稳定的物理性质,优选原料粉末具有99.9质量%以上的高纯度。

[0130] 如上所述,为了提高氧化物烧结材料的表观密度和机械强度,优选氧化钨粉末的中值粒径 d_{50} 为0.1μm以上且4μm以下。

[0131] (2) 制备一次混合物的步骤

[0132] (2-1) 制备氧化锌粉末和氧化钨粉末的一次混合物的步骤

[0133] 将原料粉末的氧化锌粉末与氧化钨粉末混合(或粉碎并混合)。在这种情况下,如果期望获得 $ZnWO_4$ 型晶相作为氧化物烧结材料的晶相,则将氧化钨粉末与氧化锌粉末以1:1的摩尔比混合。另一方面,如果期望获得 $Zn_2W_3O_8$ 型晶相,则将氧化钨粉末与氧化锌粉末以3:2的摩尔比混合。如上所述,为了更有效地提高氧化物烧结材料的表观密度和机械强度并提高半导体装置的场效应迁移率和可靠性,优选氧化物烧结材料包含 $ZnWO_4$ 型晶相。将氧化钨粉末与氧化锌粉末混合的方法没有特别限制,并且可以为干式法或湿式法。具体地,使用球磨机、行星式球磨机、珠磨机等将氧化钨粉末与氧化锌粉末粉碎并混合。以这种方式,获得原料粉末的一次混合物。为了对使用湿式粉碎并混合的方法获得的混合物进行干燥,能够使用诸如自然干燥或喷雾干燥器的干燥方法。

[0134] (2-2) 制备氧化铟粉末和氧化钨粉末的一次混合物的步骤

[0135] 将上述原料粉末中的氧化铟粉末与氧化钨粉末混合(或粉碎并混合)。在这种情况下,如果期望获得 In_6WO_{12} 型晶相作为氧化物烧结材料的晶相,则将氧化钨粉末与氧化铟粉末以1:3的摩尔比混合。将氧化钨粉末与氧化铟粉末混合的方法没有特别限制,并且可以使用干式法或湿式法。具体地,使用球磨机、行星式球磨机、珠磨机等将氧化钨粉末与氧化铟粉末粉碎并混合。以这种方式,获得原料粉末的一次混合物。为了对使用湿式粉碎并混合的方法获得的混合物进行干燥,能够使用诸如自然干燥或喷雾干燥器的干燥方法。

[0136] (3) 形成煅烧粉末的步骤

[0137] (3-1) 形成钨酸锌氧化物的煅烧粉末的步骤

[0138] 将获得的一次混合物进行加热(煅烧)以形成煅烧粉末(包含Zn和W的复合氧化物粉末)。一次混合物的煅烧温度优选低于1200°C以防止煅烧粉末的粒径过大并防止烧结材料的表观密度下降。为了获得包含Zn和W的复合氧化物粉末作为煅烧产物或为了获得 $ZnWO_4$ 型晶相,所述一次混合物的煅烧温度优选为550°C以上。所述一次混合物的煅烧温度更优选大于等于550°C且低于1000°C,且进一步优选为550°C以上且900°C以下。由于能够使得煅烧粉末的粒径尽可能小,因此煅烧温度优选较低,只要在煅烧温度下形成晶相即可。以这种方式,能够获得包含 $ZnWO_4$ 型晶相的煅烧粉末。煅烧气氛可以为任意气氛,只要所述气氛包含氧气即可。然而,优选采用:具有大气压或具有比大气高的压力的空气气氛;或具有大气压或具有比大气高的压力的包含25体积%以上的氧气的氧气-氮气混合气氛。具有大气压或

接近其的压力的空气气氛因高生产率而是更优选的。

[0139] (3-2) 形成钨酸铟氧化物的煅烧粉末的步骤

[0140] 将获得的一次混合物进行加热(煅烧)以形成煅烧粉末(包含In和W的复合氧化物粉末)。一次混合物的煅烧温度优选低于1400℃以防止煅烧产物的粒径过大并防止烧结材料的表观密度或机械强度下降。为了获得包含In和W的复合氧化物粉末作为煅烧产物或为了获得 In_6WO_{12} 型晶相,所述一次混合物的煅烧温度优选为700℃以上。更优选地,所述一次混合物的煅烧温度大于等于800℃且低于1300℃。由于能够使得煅烧粉末的粒径尽可能小,因此煅烧温度优选较低,只要在煅烧温度下形成晶相即可。以这种方式,能够获得包含 In_6WO_{12} 型晶相的煅烧粉末。煅烧气氛可以为任意气氛,只要所述气氛包含氧气即可。然而,优选采用:具有大气压或具有比大气高的压力的空气气氛;或具有大气压或具有比大气高的压力的包含25体积%以上的氧气的氧气-氮气混合气氛。具有大气压或接近其的压力的空气气氛因高生产率而是更优选的。

[0141] (4) 制备包含煅烧粉末的原料粉末的二次混合物的步骤

[0142] 接着,以与制备一次混合物相同的方式,将获得的煅烧粉末与所述原料粉末中的其余粉末(氧化铟粉末(例如 In_2O_3 粉末)或氧化锌粉末(例如 ZnO 粉末))混合。以这种方式,获得原料粉末的二次混合物。氧化钨优选作为以煅烧步骤生成的复合氧化物存在。

[0143] (5) 通过将二次混合物成型而形成成型体的步骤

[0144] 接着,将获得的二次混合物成型。尽管将二次混合物成型的方法没有特别限制,但为了提高氧化物烧结材料的表观密度,优选采用单轴压制法、CIP(冷等静压)法、浇铸法(キャスティング法)等。

[0145] (6) 通过对成型体进行烧结而形成氧化物烧结材料的步骤

[0146] 接着,对获得的成型体进行烧结以形成氧化物烧结材料。在这种情况下,因为生产率的原因而优选不采用热压烧结法。尽管成型体的烧结温度没有特别限制,但是为了将形成的氧化物烧结材料的表观密度提高至超过 $6.4g/cm^3$ 并提高其机械强度,成型体的烧结温度优选为大于等于900℃且小于1200℃。尽管烧结气氛也没有特别限制,但为了防止氧化物烧结材料的晶体的粒径大并防止出现破裂,烧结气氛优选为具有大气压或接近其的压力的空气气氛。

[0147] [第三实施方案:溅射靶]

[0148] 本实施方案的溅射靶包含第一实施方案的氧化物烧结材料。因此,本实施方案的溅射靶适合用于通过溅射法形成具有高场效应迁移率和高可靠性的半导体装置的氧化物半导体膜。

[0149] 本实施方案的溅射靶优选包含第一实施方案的氧化物烧结材料,并更优选由第一实施方案的氧化物烧结材料构成,使得该溅射靶能够适合用于通过溅射法形成具有高场效应迁移率和高可靠性的半导体装置的氧化物半导体膜。

[0150] [第四实施方案:半导体装置和半导体装置的制造方法]

[0151] 参考图1A和图1B,本实施方案的半导体装置10包含使用第一实施方案的氧化物烧结材料形成的或使用第三实施方案的溅射靶通过溅射法形成的氧化物半导体膜14。由于本实施方案的半导体装置包含这样的氧化物半导体膜14,因此本实施方案的半导体装置能够具有诸如高场效应迁移率和高可靠性的特性。

[0152] 尽管本实施方案的半导体装置10没有特别限制,但本实施方案的半导体装置10优选为例如TFT(薄膜晶体管),因为其具有高场效应迁移率和高可靠性。由于包含在TFT中的氧化物半导体膜14具有高场效应迁移率和高可靠性,因此氧化物半导体膜14优选作为沟道层。

[0153] 在本实施方案的半导体装置10中,氧化物半导体膜14的W含量优选大于0.5原子%且小于等于5.0原子%,氧化物半导体膜14的Zn含量优选大于等于1原子%且小于50原子%,且氧化物半导体膜14的Zn/W比优选大于1.0且小于100。因此,能够提高半导体装置10的场效应迁移率和可靠性。

[0154] 为了提高场效应迁移率和可靠性,氧化物半导体膜14的W含量更优选为0.6原子%以上且3原子%以下,且还优选为2原子%以下。当氧化物半导体膜14的W含量为0.5原子%以下时,包含这样的氧化物半导体膜14作为沟道层的半导体装置的可靠性降低。当氧化物半导体膜14的W含量大于5原子%时,包含这样的氧化物半导体膜作为沟道层的半导体装置的场效应迁移率变低。

[0155] 当氧化物半导体膜14的Zn含量为大于等于1原子%且小于50原子%且氧化物半导体膜14的Zn/W比大于1.0且小于100时,能够提高包含这样的氧化物半导体膜14作为沟道层的半导体装置的场效应迁移率和可靠性。

[0156] 为了提高场效应迁移率和可靠性,氧化物半导体膜14的Zn含量更优选为大于3原子%且小于等于40原子%,且还优选为大于等于5原子%且小于20原子%。

[0157] 当氧化物半导体膜14的Zn含量小于1原子%时,包含这样的氧化物半导体膜14作为沟道层的半导体装置的可靠性变低。当氧化物半导体膜14的Zn含量为大于等于50原子%时,包含这样的氧化物半导体膜14作为沟道层的半导体装置的场效应迁移率降低。

[0158] 当氧化物半导体膜14中的Zn/W比为1.0以下时,包含这样的氧化物半导体膜14作为沟道层的半导体装置的可靠性变低。Zn/W比更优选为3.0以上,且还优选为5.0以上。当氧化物半导体膜14中的Zn/W比为100以上时,包含这样的氧化物半导体膜14作为沟道层的半导体装置的场效应迁移率降低。Zn/W比更优选为小于20。

[0159] 通过RBS(卢瑟福背散射能谱分析)对氧化物半导体膜14的化学组成即各种元素的含量进行测定。根据测定结果,计算W的含量、Zn的含量和Zn/W比。如果不能用RBS进行分析,则通过TEM-EDX(带有能量色散X射线荧光发射光谱仪的透射电子显微镜)对其进行测定。从测定化学组成的精确度考虑,期望用RBS进行测定。如果使用TEM-EDX,则首先制备至少三个以上的氧化物半导体膜以作为用于绘制标准曲线的样品,所述氧化物半导体膜各自由In、W、Zn和O构成,具有接近待测氧化物半导体膜的组成,并能够用RBS进行分析。然后,通过RBS测定这些样品各自的In、W和Zn的各含量并通过TEM-EDX测定这些样品各自的In、W和Zn的各含量。根据这些测定值,绘制标准曲线以指示通过TEM-EDX测定的In、W和Zn的含量的测定值与通过RBS测定的In、W和Zn的含量的测定值之间的关系。然后,通过TEM-EDX测定待测氧化物半导体膜中In、W和Zn的各含量,并根据标准曲线将获得的测定值转换为通过RBS测定的In、W和Zn的各含量的测定值。所述转换值代表测定的氧化物半导体膜中的In、W和Zn的各含量。

[0160] 氧化物半导体膜14还可以含有锆(Zr)。锆(Zr)的含量例如为 1×10^{17} 个原子/ cm^3 以上且 1×10^{20} 个原子/ cm^3 以下。Zr为能够在氧化物烧结材料的制造过程中引入的元素,并能

够被引入使用该氧化物烧结材料作为原料形成的氧化物半导体膜14中；然而，Zr的存在并不阻碍高场效应迁移率和高可靠性。锆的存在和含量能够通过二次离子质谱仪来确认。

[0161] 在此，接着对半导体装置的可靠性进行说明。通常，在氧化物半导体的情况下，通过在半导体装置的制造期间改变溅射功率来改变半导体装置的可靠性。通过提高溅射功率，提高半导体装置的可靠性。尽管对于可靠性提高的原因是未知的，但是认为获得的氧化物半导体膜的膜密度得到改善而降低了影响半导体装置的可靠性的载流子陷阱能级密度（キャリアの捕獲準位密度）。

[0162] 氧化物半导体膜14优选由纳米晶体氧化物和无定形氧化物中的至少一者构成，因为在包含这样的氧化物半导体膜14作为沟道层的半导体装置（例如TFT）中能够实现高场效应迁移率和高可靠性。

[0163] 在本说明书中，术语“纳米晶体氧化物”是指如下所述的氧化物：在后述条件下的X射线衍射测定中未观察到由晶体造成的峰并且仅观察到呈现在低角度侧的称作“晕（ハロ一）”的宽峰，且当在后述条件下使用透射电子显微镜在微小区域中进行透射电子束衍射测定时观察到环状图案。术语“环状图案”包括斑点聚集而形成环状图案的情况。

[0164] 此外，在本说明书中，术语“无定形氧化物”是指如下所述的氧化物：在后述条件下的X射线衍射测定中未观察到由晶体造成的峰并且仅观察到呈现在低角度侧的称作“晕”的宽峰，且即使当在后述条件下使用透射电子显微镜在微小区域中进行透射电子束衍射测定时也观察到称作“晕”的模糊图案。

[0165] (X射线衍射测定条件)

[0166] 测定方法：面内法（狭缝准直法）；

[0167] X射线发生器：抗阴极Cu，输出50kV 300mA；

[0168] 检测器：闪烁计数器；

[0169] 入射部：狭缝准直；

[0170] 索勒狭缝：入射侧 垂直发散角为0.48°，

[0171] 受光侧 垂直发散角为0.41°；

[0172] 狹缝：入射侧S1=1mm×10mm，

[0173] 受光侧S2=0.2mm×10mm；

[0174] 扫描条件：扫描轴 $2\theta/\chi/\phi$ ；

[0175] 扫描模式：步进测定（ステップ測定），扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$ ，步长为 0.1° ；

[0176] 步长时间：8秒。

[0177] (透射电子束衍射测定条件)

[0178] 测定方法：微电子束衍射法，

[0179] 加速电压：200kV，

[0180] 束直径：与要测定的氧化物半导体膜的膜厚度相同或相当

[0181] 如果氧化物半导体膜14由纳米晶体氧化物构成，则在上述条件下在微小区域中进行透射电子束衍射测定时，如上所述观察到环状图案且没有观察到点状图案。另一方面，例如在日本特许5172918号中公开的氧化物半导体膜包含在垂直于膜表面的方向上朝着c轴取向的晶体。当微小区域中的纳米晶体这样地以一定方向取向时，观察到点状图案。当氧化物半导体膜14由纳米晶体氧化物构成时，当至少对垂直于膜平面的平面（膜截面）进行观察

时,纳米晶体是无取向的或具有随机取向,即不朝向膜的表面取向。也就是说,其晶轴不以膜厚度方向取向。

[0182] 由于氧化物半导体膜14由纳米晶体氧化物或无定形氧化物构成,因此包含这样的氧化物半导体膜14作为沟道层的半导体装置能够实现高的场效应迁移率。为了提高场效应迁移率,氧化物半导体膜14更优选由无定形氧化物构成。氧化物半导体膜14的膜厚度例如为2nm以上且60nm以下。

[0183] 在本实施方案的半导体装置中,氧化物半导体膜14的电阻率优选为 $10^{-1} \Omega \text{ cm}$ 以上。迄今为止已经对多种采用氧化铟的透明导电膜进行了研究,应用这样的透明导电膜需要其具有小于 $10^{-1} \Omega \text{ cm}$ 的电阻率。另一方面,本实施方案的半导体装置包含的氧化物半导体膜的电阻率优选为 $10^{-1} \Omega \text{ cm}$ 以上,由此能够适合将该氧化物半导体膜用作半导体装置的沟道层。当电阻率小于 $10^{-1} \Omega \text{ cm}$ 时,难以将其用作半导体装置的沟道层。

[0184] 氧化物半导体膜14能够通过包括经由溅射法形成膜的步骤的制造方法获得。如上所述定义溅射法的含义。作为形成氧化物半导体膜的方法,不仅提出了溅射法,而且还提出了脉冲激光气相沉积 (PLD) 法、加热淀积法等;然而,从生产率的观点考虑,优选使用溅射法。

[0185] 作为溅射法,能够使用磁控溅射法、对向靶型磁控溅射法等。作为溅射期间的气氛气体,能够使用Ar气、Kr气和Xe气,并且还可以与氧气混合并一起使用。

[0186] 另外,通过在经由溅射法成膜之后进行加热,或通过在经由溅射法形成膜的同时进行加热,能够获得氧化物半导体膜14。由此,能够易于获得由纳米晶体氧化物或无定形氧化物构成的氧化物半导体膜。另外,通过该方法获得的氧化物半导体膜对于提高包含该氧化物半导体膜作为沟道层的半导体装置(例如TFT)的场效应迁移率和可靠性是有利的。

[0187] 通过在成膜期间对基板进行加热,能够进行在通过溅射法形成膜的同时进行的加热。基板的温度优选为100℃以上且250℃以下。加热时间对应于成膜时间,且尽管成膜时间取决于要形成的氧化物半导体膜14的膜厚度,但成膜时间能够例如为约10秒~约10分钟。

[0188] 同样地,通过对基板进行加热能够进行在通过溅射法形成膜之后进行的加热。为了获得高可靠性,优选在通过溅射法形成膜之后进行加热。在这种情况下,可以在形成氧化物半导体膜14之后立即进行加热,或者可以在形成源电极、漏电极、蚀刻终止层 (ES层)、钝化层等之后进行加热。为了获得高可靠性,更优选在形成蚀刻终止层之后进行加热。

[0189] 在形成氧化物半导体膜14之后进行加热时,基板温度优选为100℃以上且500℃以下。可以在各种气氛如大气、氮气、氮气-氧气、Ar气、Ar-氧气、含水蒸气的大气和含水蒸气的氮气中进行加热。气氛的压力能够为大气压、减压条件下(例如小于0.1Pa)或增压条件下(例如0.1Pa~9MPa),但优选为大气压。加热时间能够例如为约3分钟~约2小时,且优选为约10分钟~约90分钟。

[0190] 图1A、图1B、图2和图3为显示本实施方案的一些示例性半导体装置(TFT)的示意图。图1A和图1B中所示的半导体装置10包含:基板11;配置在基板11上的栅电极12;作为绝缘层配置在栅电极12上的栅绝缘膜13;作为沟道层配置在栅绝缘膜13上的氧化物半导体膜14;以及以相互不接触的方式配置在氧化物半导体膜14上的源电极15和漏电极16。

[0191] 图2中所示的半导体装置20除了还包含配置在栅绝缘膜13和氧化物半导体膜14上并设置有接触孔的蚀刻终止层17、和配置在蚀刻终止层17、源电极15和漏电极16上的钝化

膜18以外,具有与图1A和图1B中所示的半导体装置10相同的构造。在图2中所示的半导体装置20中,能够如图1A和图1B中所示的半导体装置10中一样省略钝化膜18。图3中所示的半导体装置30除了还包含配置在栅绝缘膜13、源电极15和漏电极16上的钝化膜18之外,具有与图1A和图1B中所示的半导体装置10相同的构造。

[0192] 本实施方案的各半导体装置包含上述氧化物半导体膜14,并且优选还包含以与氧化物半导体膜14的至少一部分接触的方式配置并且为无定形层的层(以下也称为“无定形相邻层”)。根据包含无定形相邻层的半导体装置,即使在上述加热中的温度高的情况下,当氧化物半导体膜14能够保持由无定形氧化物构成的状态时,仍能够保持高的场效应迁移率,并且能够实现高可靠性。无定形相邻层的实例包括栅绝缘膜13、钝化层18和蚀刻终止层17。

[0193] 无定形相邻层可以为以与氧化物半导体膜14接触的方式形成的作为位于氧化物半导体膜14下面的层(下层)的层、或者可以为形成在氧化物半导体膜14上面/上方并与氧化物半导体膜14接触的上层。此外,本实施方案的半导体装置能够包含两个以上的相邻层。在这种情况下,这些相邻层能够是设置在氧化物半导体膜14的下方和上方的层。

[0194] 例如,在图1A和图1B中所示的半导体装置10中,栅绝缘膜13可以为无定形相邻层。在图2所示的半导体装置20中,栅绝缘膜13和/或蚀刻终止层17可以为无定形相邻层。在图3所示的半导体装置30中,栅绝缘膜13和/或钝化膜18可以为无定形相邻层。

[0195] 无定形相邻层优选为包含硅和铝中至少一者的氧化物层。为了提高半导体装置的场效应迁移率和可靠性,有利的是,无定形相邻层为包含硅和铝中至少一者的氧化物层。特别地,即使在上述加热中的温度高的情况下,也有利于提供能够保持高场效应迁移率的半导体装置。此外,当无定形相邻层为包含硅和铝中至少一者的氧化物层时,其能够有利于降低截止电流。包含硅和铝中至少一者的氧化物的实例能够包括但不限于氧化硅(SiO_x)、氧化铝(Al_mO_n)等。

[0196] 接着,下面将对本实施方案的半导体装置的制造方法进行说明。半导体装置的各种制造方法包括以下步骤:准备上述实施方案的溅射靶的步骤;以及使用该溅射靶通过溅射法形成氧化物半导体膜的步骤。首先,将对图1A和图1B中所示的半导体装置10的制造方法进行说明。尽管该制造方法没有特别限制,但是为了有效地制造具有高特性的半导体装置10,参考图4A~图4D,所述制造方法优选包括以下步骤:在基板11上形成栅电极12(图4A);在栅电极12和基板11上形成作为绝缘层的栅绝缘膜13(图4B);在栅绝缘膜13上形成作为沟道层的氧化物半导体膜14(图4C);以及在氧化物半导体膜14上形成不彼此接触的源电极15和漏电极16(图4D)。

[0197] (1) 形成栅电极的步骤

[0198] 参考4A,栅电极12形成在基板11上。尽管基板11不受特别限制,但是为了提高透明度、价格稳定性和表面平滑性,基板11优选为石英玻璃基板、无碱玻璃基板、碱玻璃基板等。尽管栅电极12不受特别限制,但栅电极12优选为Mo电极、Ti电极、W电极、Al电极、Cu电极等,因为这些电极具有高耐氧化性和低电阻。尽管形成栅电极12的方法没有特别限制,但形成栅电极12的方法优选为真空沉积法、溅射法等,因为能够通过这些方法在基板11的主要表面上均匀地形成大面积的栅电极12。当如图4A所示栅电极12部分地形成在基板11的主要表面上时,能够使用采用光致抗蚀剂的蚀刻方法。

[0199] (2) 形成栅绝缘膜的步骤

[0200] 参考图4B, 栅绝缘膜13形成为栅电极12和基板11上的绝缘层。尽管形成栅绝缘膜13的方法不受特别限制, 但是形成栅绝缘膜13的方法优选为等离子体CVD(化学气相沉积)方法等, 因为通过等离子体CVD法能够均匀地形成大面积的栅绝缘膜13并且能够确保绝缘性能。

[0201] 尽管栅绝缘膜13的材料没有特别限制, 但从绝缘性能考虑, 栅绝缘膜13的材料优选为氧化硅(SiO_x)、氮化硅(SiN_y)等。而且, 当栅绝缘膜13被构造为上述无定形相邻层时, 栅绝缘膜13优选为包含硅和铝中至少一者的氧化物如氧化硅(SiO_x)和氧化铝(Al_mO_n)。

[0202] (3) 形成氧化物半导体膜的步骤

[0203] 参考图4C, 氧化物半导体膜14作为沟道层形成在栅绝缘膜13上。如上所述, 氧化物半导体膜14优选通过包括通过溅射法形成氧化物半导体膜14的步骤而形成, 并且例如优选在通过溅射法形成膜之后进行加热, 或者优选在通过溅射法形成膜的同时进行加热。作为用于溅射法的源靶(溅射靶), 使用上述第一实施方案的氧化物烧结材料。

[0204] 为了获得高可靠性, 优选在通过溅射法形成膜之后进行加热。在这种情况下, 可以在形成氧化物半导体膜14之后立即进行加热, 或者可以在形成源电极15、漏电极16、蚀刻终止层17、钝化层18等之后进行加热。为了获得高可靠性, 更优选在形成蚀刻终止层17之后进行加热。如果在形成蚀刻终止层17之后进行加热, 则可以在形成源电极15和漏电极16之前或之后进行加热, 但优选在形成钝化层18之前进行加热。

[0205] (4) 形成源电极和漏电极的步骤

[0206] 参考图4D, 在氧化物半导体膜14上以相互不接触的方式形成源电极15和漏电极16。尽管源电极15和漏电极16没有特别限制, 但源电极15和漏电极16各自优选为Mo电极、Ti电极、W电极、Al电极、Cu电极等, 因为这些电极具有高耐氧化性、低电阻和对于氧化物半导体膜14的低接触电阻。尽管形成源电极15和漏电极16的方法没有特别限制, 但形成源电极15和漏电极16的方法优选为真空沉积法、溅射法等, 因为其上形成有氧化物半导体膜14的基板11的主表面上能够均匀地形成大面积的源电极15和漏电极16。尽管形成相互不接触的源电极15和漏电极16的方法没有特别限制, 但形成相互不接触的源电极15和漏电极16的方法优选为使用采用光致抗蚀剂的蚀刻法形成, 因为通过蚀刻法能够形成源电极15和漏电极16的大面积均匀图案。

[0207] 接着, 将对图2中所示的半导体装置20的制造方法进行说明。该制造方法除了还包括形成设置有接触孔17a的蚀刻终止层17的步骤、以及形成钝化膜18的步骤以外, 能够与图1A和图1B中所示的半导体装置10的制造方法相同。具体地, 参考图4A~4D和图5A~5D, 半导体装置20的制造方法包括如下步骤: 在基板11上形成栅电极12(图4A); 在栅电极12和基板11上形成作为绝缘层的栅绝缘膜13(图4B); 在栅绝缘膜13上形成作为沟道层的氧化物半导体膜14(图4C); 在氧化物半导体膜14和栅绝缘膜13上形成蚀刻终止层17(图5A); 在蚀刻终止层17中形成接触孔17a(图5B); 在氧化物半导体膜14和蚀刻终止层17上以相互不接触的方式形成源电极15和漏电极16(图5C); 以及在蚀刻终止层17、源电极15和漏电极16上形成钝化膜18(图5D)。

[0208] 尽管蚀刻终止层17的材料没有特别限制, 但从绝缘性能考虑, 蚀刻终止层17的材料优选为氧化硅(SiO_x)、氮化硅(SiN_y)、氧化铝(Al_mO_n)等。此外, 当蚀刻终止层17被构造为

上述无定形相邻层时，蚀刻终止层17优选为包含硅和铝中至少一者的氧化物如氧化硅(SiO_x)或氧化铝(Al_mO_n)。蚀刻终止层17可以为由不同材料制成的膜的组合。尽管形成蚀刻终止层17的方法没有特别限制，但形成蚀刻终止层17的方法优选为等离子体CVD(化学气相沉积)法、溅射法、真空沉积法等，因为通过这些方法能够均匀地形成大面积的蚀刻终止层17并能够确保绝缘性能。

[0209] 由于源电极15和漏电极16需要与氧化物半导体膜14接触，因此在氧化物半导体膜14上形成蚀刻终止层17之后在蚀刻终止层17中形成接触孔17a(图5B)。形成接触孔17a的方法的例子能够包括干蚀刻或湿蚀刻。通过经由这样的方法对蚀刻终止层17进行蚀刻以形成接触孔17a，将氧化物半导体膜14的表面在蚀刻部处露出。

[0210] 在图2中所示的半导体装置20的制造方法中，与图1A和1B中所示的半导体装置10的制造方法一样，在氧化物半导体膜14和蚀刻终止层17上以相互不接触的方式形成源电极15和漏电极16(图5C)，然后，在蚀刻终止层17、源电极15和漏电极16上形成钝化膜18(图5D)。

[0211] 尽管钝化膜18的材料没有特别限制，但从绝缘性能考虑，钝化膜18的材料优选为氧化硅(SiO_x)、氮化硅(SiN_y)、氧化铝(Al_mO_n)等。此外，当钝化膜18被构造为上述无定形相邻层时，钝化膜18优选为包含硅和铝中至少一者的氧化物如氧化硅(SiO_x)和氧化铝(Al_mO_n)。钝化膜18可以为由不同材料制成的膜的组合。尽管形成钝化膜18的方法没有特别限制，但形成钝化膜18的方法优选为等离子体CVD(化学气相沉积)法、溅射法、真空沉积法等，因为通过这些方法能够均匀地形成大面积的钝化膜18并确保绝缘性能。

[0212] 此外，如图3中所示的半导体装置30一样，可以采用背通道蚀刻(BCE)结构而不形成蚀刻终止层17，并且可以在栅绝缘膜13、氧化物半导体膜14、源电极15和漏电极16上直接形成钝化膜18。对于在这种情况下的钝化膜18，参考关于图2中所示的半导体装置20中包含的钝化膜18的上述说明。

[0213] (5) 其它步骤

[0214] 最后，通常进行加热。能够通过加热基板来实施所述加热。基板温度优选为100℃以上且250℃以下。可以在各种气氛如大气、氮气、氮气-氧气、Ar气、Ar-氧气、含水蒸气的大气和含水蒸气的氮气中进行加热。优选地，加热气氛为氮气或诸如Ar气的惰性气氛。气氛的压力能够是大气压、减压条件(例如小于0.1Pa)或加压条件(例如0.1Pa～9MPa)，但优选为大气压。加热时间能够例如为约3分钟～约2小时，且优选为约10分钟～约90分钟。

[0215] 实施例

[0216] <实施例1～20>

[0217] (1) 氧化物烧结材料的制造

[0218] (1-1) 原料粉末的准备

[0219] 准备以下粉末：具有表1中所示的组成和中值粒径d50(在表1中表示为“W粒径”)并且具有99.99质量%纯度的氧化钨粉末(在表1中表示为“W”)；具有1.0μm的中值粒径d50并且具有99.99质量%纯度的ZnO粉末(在表1中表示为“Z”)；和具有1.0μm的中值粒径d50并且具有99.99质量%纯度的In₂O₃粉末(在表1中表示为“I”)。

[0220] (1-2) 原料粉末的一次混合物的制备

[0221] 由这样准备的原料粉末，首先将氧化钨粉末与ZnO粉末、或氧化钨粉末与氧化铟粉

末放入球磨机中，并粉碎且混合18小时，从而制备原料粉末的一次混合物。将氧化钨粉末与ZnO粉末在约如下摩尔混合比下进行混合：氧化钨粉末：ZnO粉末=1:1。将氧化钨粉末与氧化铟粉末在约如下摩尔混合比下进行混合：氧化钨粉末：In₂O₃粉末=1:3。在粉碎和混合期间，将乙醇用作分散介质。将获得的原料粉末的一次混合物在大气中进行干燥。

[0222] (1-3) 通过对一次混合物进行加热而形成煅烧粉末

[0223] 接着，将获得的原料粉末的一次混合物放入由氧化铝制成的坩埚中，并在表1所示的煅烧温度下在空气气氛中煅烧8小时，从而获得由ZnWO₄型晶相构成的煅烧粉末或由In₆WO₁₂型晶相构成的煅烧粉末。将获得的煅烧粉末中的晶相的组成(类型)示于表1中。

[0224] (1-4) 包含煅烧粉末的原料粉末的二次混合物的制备

[0225] 接着，将获得的煅烧粉末与准备的其余原料粉末即In₂O₃粉末或ZnO粉末一起放入罐中，并进一步放入粉碎混合球磨机内，并粉碎且混合12小时。以这种方式，制备了原料粉末的二次混合物。以使混合物中W、Zn和In的摩尔比实现如表1中所示的摩尔比的方式设置这些粉末的混合比。在粉碎和混合期间，将乙醇用作分散介质。通过喷雾干燥对获得的粉末混合物进行干燥。

[0226] (1-5) 通过将二次混合物成型以形成成型体

[0227] 接着，使用压力机将获得的二次混合物成型，并通过CIP在室温(5℃～30℃)的静态水在190MPa的压力下进行成型，从而获得具有100mm直径和约9mm厚度的圆板状成型体。

[0228] (1-6) 通过对成型体进行烧结以形成氧化物烧结材料

[0229] 接着，将获得的成型体在表1中所示的烧结温度下在空气气氛中于大气压下烧结8小时，从而获得包含第一晶相的氧化物烧结材料，所述第一晶相包含其中钨和锌固溶的方铁锰矿型晶相(In₂O₃型晶相)。基于确认在X射线衍射测定中峰位置从JCPDS卡片的6-0416中规定的峰位置发生了位移，确定了钨和锌固溶。

[0230] (1-7) 氧化物烧结材料的物理性能的评价

[0231] [A] X射线衍射的测定

[0232] 从氧化物烧结材料的一部分选取样品，并通过粉末X射线衍射法进行晶体分析，从而确认方铁锰矿型晶相的存在/不存在，在X射线衍射中的2θ大于34.74°且小于34.97°的位置处的第一衍射峰，和在X射线衍射中的2θ大于31.77°且小于32.00°的位置处的第二衍射峰。X射线衍射的测定条件如下。

[0233] (X射线衍射的测定条件)

[0234] θ-2θ法，

[0235] X射线源：Cu K α 射线，

[0236] X射线管电压：45kV，

[0237] X射线管电流：40mA，

[0238] 步长：0.03°，

[0239] 步长时间：1秒/步，

[0240] 测定范围2θ：10°～90°。

[0241] 各实施例的氧化物烧结材料具有方铁锰矿型晶相、第一衍射峰和第二衍射峰。表2显示了第一衍射峰的角度和第二衍射峰的角度。此外，基于该X射线衍射测定的结果，根据

上述式测定了Ia和Ib，并计算了Ia/Ib。将结果示于表2中。

[0242] [B]第一晶相为主要成分的确认和高铟含量型晶相占有率的测定

[0243] 从氧化物烧结材料的一部分选取样品，并将该样品的表面抛光至平滑。接着，采用SEM-EDX(带有能量色散X射线荧光发射光谱仪的扫描二次电子显微镜)通过SEM(扫描二次电子显微镜)观察样品的表面，并通过EDX(能量色散X射线荧光发射光谱仪)分析各个晶粒中的金属元素的组成比。然后，基于这些晶粒中的金属元素的组成比的倾向，将晶粒进行分组。具体地，将晶粒分为：Zn含量(Zn相对于In、W和Zn的总量的含量(原子%))比后述的组B的高的晶粒的组A；和具有非常低的Zn含量或不含Zn并且In含量(In相对于In、W和Zn的总量的含量(原子%))比组A的高的晶粒的组B(高铟含量型晶相)。确定了组B的各个晶粒为第一晶相。

[0244] 将氧化物烧结材料中的“高铟含量型晶相占有率”定义为高铟含量型晶相(组B)的面积在已进行了上述测定的氧化物烧结材料的表面中的比例(百分比)。实施例的各个氧化物烧结材料的高铟含量型晶相占有率为50%以上，且第一晶相为主要成分。

[0245] [C]第二晶相的存在的确认和第二晶相中包含的晶粒的平均长轴尺寸和平均长径比的测定

[0246] 在上述[B]的第一晶相为主要成分的确认和高铟含量型晶相占有率的测定中，将分类为组A的晶相确定为第二晶相。此外，在表面分析期间的SEM观察中，测定了500倍放大倍率的反射电子图像，根据上述方法对包含在以比划分为第一晶相的组B更深灰度观察到的第二晶相中的晶粒的平均长轴尺寸和平均长径比进行了测定。将结果示于表2中。

[0247] [D]钨酸锌化合物晶相、钨酸铟化合物晶相、六方晶系纤维锌矿型晶相和 $In_2O_3 (ZnO)_5$ 的存在确认

[0248] 在上述[A]的X射线衍射的测定中，确认了是否存在钨酸锌化合物晶相、钨酸铟化合物晶相、六方晶系纤维锌矿型晶相和 $In_2O_3 (ZnO)_5$ 。在各实施例和比较例中，没有确认钨酸铟化合物晶相的存在。

[0249] 在表2中的“晶相”列中，集中显示了存在于氧化物烧结材料中的晶相。关于晶相，表2中的缩写旨在表示后述晶相。需要说明的是，表2中的“晶相”列表示可以通过X射线衍射测定鉴定的晶相，并不意味着氧化物烧结材料仅由“晶相”列中所述的晶相组成。

[0250] I:方铁锰矿型晶相(第一晶相)

[0251] Z:六方晶系纤维锌矿型晶相(第二晶相)

[0252] ZW:钨酸锌化合物晶相(第二晶相)

[0253] IZ: $In_2O_3 (ZnO)_5$ (第二晶相)。

[0254] [E]氧化物烧结材料中In、Zn和W的含量的测定

[0255] 通过ICP质量分析法测定获得的氧化物烧结材料中的In、Zn和W的含量。基于这些含量，计算氧化物烧结材料的W含量(原子%)、Zn含量(原子%)和Zn/W比(原子比)。将结果示于表2中。

[0256] [F]氧化物烧结材料的表观密度的测定

[0257] 通过阿基米德法确定了获得的氧化物烧结材料的表观密度。

[0258] [G]氧化物烧结材料的拉伸强度的测定

[0259] 根据JIS R 1606:1995中规定的方法进行了拉伸试验。该试验在室温(25°C)下进

行。表2显示了在假设比较例1的拉伸强度为1的情况下各个实施例和比较例的拉伸强度比。

[0260] [H] 氧化物烧结材料的热导率的测定

[0261] 根据JIS R 1611:2010中规定的方法,对热扩散率、比热容和热导率进行了测定。表2显示了在假设比较例1的热导率为1的情况下各个实施例和比较例的热导率比。

[0262] <比较例1和2>

[0263] 除了将作为原料粉末的氧化钨粉末、ZnO粉末和In₂O₃粉末的混合比按表1中所示进行设定、且将这些原料粉末一次混合而不形成煅烧粉末并在表1中所示的温度下进行烧结之外,通过与实施例相同的方法制造了各个氧化物烧结材料。然后,对获得的氧化物烧结材料进行物理性能的评价。尽管比较例的各个氧化物烧结材料具有第一晶相,但第二晶相中所含的粒子不具有3μm以上且50μm以下的平均长轴尺寸,并且不具有4以上且50以下的平均长径比。关于比较例2的氧化物烧结材料,第二晶相的粒子不分散在高铟含量型晶相中并且彼此接触,结果是不能确定第二晶相的粒子的形状。因此,不能测定其平均长轴尺寸和平均长径比。在各个比较例中,为了增加表观密度,烧结温度需要高于各个实施例中的烧结温度。除了将烧结温度设定为1160℃之外,以与比较例1和2相同的方式制造了氧化物烧结材料,并且这些氧化物烧结材料各自的表观密度为6.3g/cm³。

[0264] (1-8) 溅射靶的制作

[0265] 将各个获得的氧化物烧结材料加工成具有以下尺寸:直径3英寸(76.2mm)×厚度6mm。然后,使用铟金属将各个获得的氧化物烧结材料粘贴在铜背衬板上。

[0266] [表1]

[0267]

	原料粉末				煅烧温度 ℃	煅烧的复合氧化物类型	烧结温度 ℃			
	摩尔混合比			W的组成						
	W (%)	Z (%)	I (%)							
实施例 1	1.18	3.50	95.32	WO _{2.72}	2.2	850	In ₆ WO ₁₂	1160		
实施例 2	1.81	19.78	78.41	WO ₂	2.5	850	In ₆ WO ₁₂	1160		
实施例 3	1.81	19.78	78.41	WO ₂	2.5	850	In ₆ WO ₁₂	1160		
实施例 4	1.58	41.89	56.53	WO ₃	1.2	850	In ₆ WO ₁₂	1160		
实施例 5	1.58	41.89	56.53	WO ₃	1.2	850	In ₆ WO ₁₂	1160		
实施例 6	1.45	53.72	44.83	WO ₂	1.1	850	In ₆ WO ₁₂	1160		
实施例 7	2.16	53.53	44.31	WO _{2.72}	0.9	850	In ₆ WO ₁₂	1160		
实施例 8	2.87	53.34	43.79	WO ₃	1.1	850	In ₆ WO ₁₂	1160		
实施例 9	4.26	52.97	42.77	WO _{2.72}	1.1	850	In ₆ WO ₁₂	1160		
实施例 10	6.71	57.41	35.88	WO ₂	0.9	850	In ₆ WO ₁₂	1160		
实施例 11	1.02	31.43	67.55	WO ₃	0.8	650	ZnWO ₄	1150		
实施例 12	1.90	10.89	87.21	WO _{2.72}	2.4	650	ZnWO ₄	1150		
实施例 13	1.68	32.32	66.00	WO ₂	1.2	650	ZnWO ₄	1150		
实施例 14	1.68	32.32	66.00	WO ₂	1.2	650	ZnWO ₄	1150		
实施例 15	1.58	41.89	56.53	WO ₃	1.4	650	ZnWO ₄	1150		
实施例 16	1.58	41.89	56.53	WO ₃	1.4	650	ZnWO ₄	1150		
实施例 17	2.25	47.87	49.88	WO ₂	0.9	650	ZnWO ₄	1150		
实施例 18	3.30	31.06	65.64	WO _{2.72}	0.8	650	ZnWO ₄	1150		
实施例 19	4.91	31.81	63.28	WO ₃	2.6	650	ZnWO ₄	1150		
实施例 20	8.03	31.32	60.65	WO ₂	3.0	650	ZnWO ₄	1150		
比较例 1	1.56	40.89	57.59	WO ₃	4.0	-	-	1200		
比较例 2	1.56	71.55	26.93	WO ₃	4.0	-	-	1200		

[0268]

[表 2(1/2)]

	氧化物烧结材料										耗 能 (W)
	第一 衍射峰 2θ 度	第二 衍射峰 2θ 度	Ia/Ib	平均长 轴尺寸 μm	平均长 径比	鉴定的晶相	W 的含量 (原子%)	Zn 的含量 (原子%)	Zn/W 比 (原子比)	表观密度 (g/cm^3)	
实施例 1	34.76	31.98	0.3	6	7	I	0.6	2.4	4.0	6.9	1.1
实施例 2	34.80	31.97	1.6	20	23	I	1.1	11	10.0	6.8	1.2
实施例 3	34.85	31.92	1.5	26	30	I	1.1	26	23.6	6.7	1.3
实施例 4	34.85	31.92	1.5	26	30	I	1.1	22	23.6	6.7	1.3
实施例 5	34.85	31.88	2.1	36	39	I,Z	1.1	22	32.7	6.5	1.2
实施例 6	34.85	31.88	2.1	36	39	I,Z	1.1	36	32.7	6.5	1.2
实施例 7	34.87	31.85	2.2	34	36	I,Z	1.6	36	22.5	6.5	1.1
实施例 8	34.91	31.86	2.1	34	32	I,Z	2.1	36	17.1	6.5	1.1
实施例 9	34.94	31.84	2.3	27	29	I,Z	3.1	36	11.6	6.6	1.1
实施例 10	34.99	31.87	2.8	35	39	I,Z,ZW	5.0	41	8.2	6.7	1.2
实施例 11	34.79	31.90	0.9	26	25	I	0.6	19	31.7	6.8	1.2
实施例 12	34.76	31.98	0.5	6	6	I	1.0	6	6.0	7.0	1.1
实施例 13	34.81	31.90	1.8	27	25	I	1.0	19	19.0	6.8	1.3
实施例 14	34.81	31.90	1.8	27	25	I	1.0	19	19.0	6.8	1.3
实施例 15	34.84	31.92	1.7	23	24	I	1.0	26	26.0	6.7	1.2

[表 2 (2/2)]

[0269]

	氧化物烧结材料										靶 破裂功率 (W)
	第一 衍射峰 2θ 度	第二 衍射峰 2θ 度	Ia/Ib	平均长 轴尺寸 μm	平均 长径比	鉴定的晶相	W 的含量 (原子%)	Zn 的含量 (原子%)	Zn/W 比 (原子比)	表观密度 (g/cm^3)	
实施例 16	34.84	31.92	1.7	23	24	I	1.0	26	26.0	6.7	1.2
实施例 17	34.84	31.95	2.4	28	26	I	1.5	31	20.7	6.7	1.1
实施例 18	34.89	31.97	1.0	16	16	I	2.0	19	9.5	6.9	1.1
实施例 19	34.93	31.89	1.1	15	14	I	3.0	19	6.3	7.0	1.1
实施例 20	34.97	31.80	0.9	13	5	I, Z, ZW	5.0	19	3.8	7.1	1.1
比较例 1	无	无	-	5	2	I, Z, IZ	1.0	25	25.0	6.7	1.0
比较例 2	无	无	-	不可测	不可测	I, Z, IZ	1.0	55	55.0	6.7	0.8
										0.5	-

[0270] (2) 包含氧化物半导体膜的半导体装置(TFT)的制作与评价

[0271] (2-1) 溅射功率的最大极限值(破裂功率)的测定

[0272] 将各个制作的溅射靶放入溅射装置(未示出)的成膜室中。经由铜背衬板对溅射靶进行水冷。在成膜室被设定为具有约 6×10^{-5} Pa的真空中度的情况下,如下对靶进行溅射。

[0273] 将Ar(氩)气和O₂(氧)气的混合气体引入成膜室,直到其中的压力达到0.5Pa。混合气体中的O₂气的含量为20体积%。向靶施加300W的直流功率,以引起溅射放电并放电60分钟。在60分钟之后,冷却10分钟,然后放出成膜室内的气氛,并检查溅射靶的氧化物烧结材料是否破裂。在从300W起每次升高50W的各施加的功率下,分别进行60分钟的溅射,并且检查溅射靶的氧化物烧结材料是否破裂。当氧化物烧结材料破裂时,终止实验并将该溅射功率视为破裂功率(W)。表2显示了实施例和比较例的破裂功率。在溅射功率变高之前,实施例的所有溅射靶都未破裂。这可能是因为,包含具有预定平均长轴尺寸和平均长径比的第二晶相导致较高的热导率和机械强度。

[0274] 比较例2的溅射靶严重破裂,结果是通过采用直流电的溅射不能形成膜。

[0275] (2-2) 包含氧化物半导体膜的半导体装置(TFT)的制作

[0276] 以下工序制作了具有与图3中所示的半导体装置30的构造相似的构造的TFT。首先,参考图4A,准备尺寸为50mm×50mm×0.6mm(厚度)的合成石英玻璃基板作为基板11,并通过溅射法在基板11上形成厚度为100nm的Mo电极作为栅电极12。接着,如图4A中所示,使用光致抗蚀剂蚀刻栅电极12以使其具有预定形状。

[0277] 参考图4B,接着,通过等离子体CVD法在栅电极12和基板11上形成作为无定形氧化物层并具有200nm厚度的SiO_x膜作为栅绝缘膜13。

[0278] 参考图4C,接着,通过DC(直流)磁控溅射法在栅绝缘膜13上形成厚度为35nm的氧化物半导体膜14。直径为3英寸(76.2mm)的靶的平坦表面为溅射表面。作为使用的靶,使用上述(1)中获得的氧化物烧结材料。

[0279] 下面更具体地说明氧化物半导体膜14的形成。以栅绝缘膜13露出的方式将其上形成有栅电极12和栅绝缘膜13的基板11配置在溅射装置(未示出)的成膜室中的水冷基板保持器上。将靶以面对栅绝缘膜13的方式配置,其间距离为90mm。在成膜室被设定为具有约 6×10^{-5} Pa的真空中度的情况下,如下对靶进行溅射。

[0280] 首先,在栅绝缘膜13与靶之间放置有挡板(シヤッタ一)的状态下,将Ar(氩)气和O₂(氧)气的混合气体引入成膜室内,直到其压力达到0.5Pa。混合气体中的O₂气的含量为20体积%。在除了实施例3、5、14和16之外的各个实施例以及比较例1中,向靶施加比上述(2-1)中确定的破裂功率低50W的直流功率以引起溅射放电,从而将靶表面清洁(预溅射)5分钟。在各个实施例3、5、14和16中,将直流功率设定为500W以引起溅射放电,从而进行5分钟预溅射。将预溅射期间的直流功率示于表3中。

[0281] 接着,在将相同值的直流功率施加到相同的靶并且成膜室中的气氛保持不变的条件下,除去上述挡板,从而在栅绝缘膜13上形成氧化物半导体膜14。需要说明的是,没有特别地对基板保持器施加偏压。此外,在成膜期间和之后,将基板保持器水冷或加热以调节基板11的温度。关于实施例和比较例中的具有下表3中的“成膜期间的加热”列中的说明“实施的/120°C”等的实例,通过在成膜期间加热基板保持器而在成膜的同时进行加热,以将基板温度调节至120°C等。在这种情况下,加热时间对应于成膜时间。另外在成膜的同时进行加热的情况下,在成膜后(在如下所述的钝化层形成后)将基板在250°C下加热10分钟或在350°C下加热10分钟,然后测定后述的半导体装置的特性。另一方面,在实施例和比较例中的下

表3中的“成膜期间的加热”的列中“未实施”的情况下,在成膜期间将基板保持器水冷以将基板温度设定在约20℃,并且在成膜后(在如下所述的钝化层形成后)将基板在250℃下加热10分钟或在350℃下加热10分钟,并测定后述的半导体装置的特性。

[0282] 以上述方式,采用通过加工上述(1)中获得的氧化物烧结材料而获得的靶通过DC(直流)磁控溅射法形成氧化物半导体膜14。氧化物半导体膜14作为TFT中的沟道层。在各实施例和比较例中形成的氧化物半导体膜14的膜厚度为35nm。

[0283] 接着,对这样形成的氧化物半导体膜14进行部分蚀刻以形成源电极形成部14s、漏电极形成部14d和沟道部14c。将源电极形成部14s和漏电极形成部14d各自的主表面的尺寸设定为 $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$,将其沟道长度 C_L (参考图1A和图1B,沟道长度 C_L 是指源电极15与漏电极16之间的沟道部14c的距离)设定为 $30\mu\text{m}$,并将其沟道宽度 C_W (参考图1A和图1B,沟道宽度 C_W 是指沟道部14c的宽度)设定为 $40\mu\text{m}$ 。在 $75\text{mm} \times 75\text{mm}$ 的基板主表面上以3mm的间隔配置25(在纵向侧) \times 25(在横向侧)个沟道部14c,使得在 $75\text{mm} \times 75\text{mm}$ 的基板主表面上以3mm的间隔配置25(在纵向侧) \times 25(在横向侧)个TFT。

[0284] 以下方式对氧化物半导体膜14进行部分蚀刻:将在其上依次形成有栅电极12、栅绝缘膜13和氧化物半导体膜14的基板11在40℃下浸渍在草酸:水的体积比=5:95的制备的蚀刻水溶液中。

[0285] 参考图4D,然后以相互分开的方式在氧化物半导体膜14上形成源电极15和漏电极16。

[0286] 具体地,首先将抗蚀剂(未示出)涂布到氧化物半导体膜14上,以仅氧化物半导体膜14的源电极形成部14s和漏电极形成部14d的各个主表面露出的方式曝光并显影。接着,采用溅射法形成各自厚度为100nm并分别在氧化物半导体膜14的源电极形成部14s和漏电极形成部14d的主表面上作为源电极15和漏电极16的Mo电极。然后,将氧化物半导体膜14上的抗蚀剂去除。对于一个沟道部14c配置作为源电极15的一个Mo电极和作为漏电极16的一个Mo电极,使得在 $75\text{mm} \times 75\text{mm}$ 的基板主表面上以3mm的间隔配置25(在纵向侧) \times 25(在横向侧)个TFT。

[0287] 接着,参考图3,在栅绝缘膜13、氧化物半导体膜14、源电极15和漏电极16上形成钝化膜18。钝化膜18具有通过经由等离子体CVD法形成作为无定形氧化物层并具有200nm的厚度的 SiO_x 膜且随后通过等离子体CVD法在 SiO_x 膜上形成厚度为200nm的 SiN_y 膜而获得的构造。或者,钝化膜18具有通过经由溅射法形成作为无定形氧化物层并具有120nm厚度的 Al_mO_n 膜且随后通过等离子体CVD法在 Al_mO_n 膜上形成厚度为200nm的 SiN_y 膜而获得的构造。当无定形氧化物层为 SiO_x 膜时,下表3中的“PV层”列表示“ SiO_x ”,而当无定形氧化物层为 Al_mO_n 膜时,“PV层”列表示“ Al_mO_n ”。为了提高可靠性,在 SiO_x 膜的原子组成比中,期望氧含量较接近 $\text{Si}:0=1:2$,而在 Al_mO_n 膜的原子组成比中,期望氧含量较接近 $\text{Al}:0=2:3$ 。

[0288] 接着,通过反应性离子蚀刻对源电极15和漏电极16上的钝化膜18进行蚀刻以形成接触孔,从而露出源电极15和漏电极16的表面的一部分。

[0289] 最后,在大气压下在氮气气氛中进行加热。在所有实施例和比较例中都进行该加热,具体地,在氮气气氛中在250℃下加热10分钟,或者在氮气气氛中在350℃下加热10分钟。以这种方式,获得了包含氧化物半导体膜14作为沟道层的TFT。

[0290] (2-3) 氧化物半导体膜的结晶性、W含量、Zn含量和Zn/W比

[0291] 根据上述的测定方法和定义对包含在制造的TFT中的氧化物半导体膜14的结晶性进行了评价。表3中的“结晶性”列在纳米晶体的情况下描述的为“纳米晶体”，且在无定形的情况下描述的为“无定形的”。此外，通过RBS(卢瑟福背散射能谱分析)对氧化物半导体膜14中的In、W和Zn各自的含量进行了测定。根据这些含量，确定了氧化物半导体膜14的W含量(原子%)、Zn含量(原子%)和Zn/W比(原子比)。将其结果示于表3中。

[0292] (2-4) 对半导体装置的特性的评价

[0293] 如下对作为半导体装置10的TFT的特性进行了评价。首先，使测定针与栅电极12、源电极15和漏电极16各自接触。在源电极15与漏电极16之间施加0.2V的漏源电压 V_{ds} ，将施加在源电极15与栅电极12之间的栅源电压 V_{gs} 从-10V变为15V并测定这种情况下的漏源电流 I_{ds} 。然后，将栅源电压 V_{gs} 与漏源电流 I_{ds} 的平方根($(I_{ds})^{1/2}$)之间的关系示于图中(下文中，该图也被称为“ V_{gs} - $(I_{ds})^{1/2}$ 曲线”)。阈值电压 V_{th} 由x轴(V_{gs})与在 V_{gs} - $(I_{ds})^{1/2}$ 曲线上所绘制的切线的斜率最大的点处的切线相交的点(x截距)表示。对如下装置测定了阈值电压 V_{th} ：在氮气气氛中在大气压下于250℃下加热了10分钟的TFT(V_{th} (250℃))；和在氮气气氛中在大气压下于350℃下加热了10分钟的TFT(V_{th} (350℃))。据认为期望 V_{th} 为0V以上，并且当将TFT用于显示装置时，期望较接近1.0V以与a-Si的驱动电压一致。

[0294] 另外，根据下式[a]通过将漏源电流 I_{ds} 相对于栅源电压 V_{gs} 求导而导出 g_m ：

[0295] $g_m = dI_{ds}/dV_{gs}$ [a]。

[0296] 然后，基于下式[b]使用 $V_{gs}=10.0V$ 时的 g_m 值来确定场效应迁移率 μ_{fe} ：

[0297] $\mu_{fe} = g_m \cdot C_L / (C_W \cdot C_i \cdot V_{ds})$ [b]。

[0298] 在上式[b]中，沟道长度 C_L 为30μm且沟道宽度 C_W 为40μm。此外，栅绝缘膜13的电容 C_i 设定为 $3.4 \times 10^{-8} F/cm^2$ ，且漏源电压 V_{ds} 设定为0.5V。

[0299] 表3中的“迁移率(250℃)”列显示了在氮气气氛中在大气压下于250℃下加热10分钟后的场效应迁移率 μ_{fe} 。此外，表3中的“迁移率(350℃)”列显示了在氮气气氛中在大气压下于350℃下加热10分钟后的场效应迁移率 μ_{fe} 。如表3中所示，随着Zn/W比越大，迁移率(250℃)与迁移率(350℃)之差变得越小。

[0300] 此外，进行以下可靠性评价试验。将施加在源电极15与栅电极12之间的栅源电压 V_{gs} 固定为+35V并持续施加1小时。在从开始施加起1秒、10秒、100秒、300秒和3600秒之后，通过上述方法确定了阈值电压 V_{th} ，并确定了最大阈值电压 V_{th} 与最小阈值电压 V_{th} 之差 ΔV_{th} 。随着 ΔV_{th} 越来越小，确定可靠性越高。表3中的“ ΔV_{th} (250℃)”列显示了在氮气气氛中在大气压下于250℃下加热10分钟之后的 ΔV_{th} 。此外，表3中的“ ΔV_{th} (350℃)”列显示了在氮气气氛中在大气压下于350℃下加热10分钟之后的 ΔV_{th} 。在实施例2和3、实施例4和5以及实施例13、14、15和16中，使用相同的溅射靶且只有直流功率不同。随着直流功率变高，可靠性变高。

[0301]

[表 3] (1/2)

	氧化物半导体膜				在成膜期间的加热 (120℃)	DC 功率 (W)	PV 层
	结晶性	W 的含量 (原子%)	Zn 的含量 (原子%)	Zn/W 比 (原子比)			
实施例 1	不定形的	0.7	2	2.9	实施的/120℃	600	AlmOn
实施例 2	纳米晶体	1.0	10	10.0	实施的/100℃	650	AlmOn
实施例 3	纳米晶体	1.0	18	18.0	未实施	650	AlmOn
实施例 4	纳米晶体	1.0	18	18.0	未实施	500	AlmOn
实施例 5	纳米晶体	1.0	31	31.0	未实施	650	AlmOn
实施例 6	纳米晶体	1.0	31	31.0	未实施	500	AlmOn
实施例 7	纳米晶体	1.5	34	22.7	未实施	600	AlmOn
实施例 8	纳米晶体	2.0	34	17.0	未实施	600	AlmOn
实施例 9	纳米晶体	3.0	34	11.3	未实施	600	AlmOn
实施例 10	纳米晶体	5.0	39	7.8	未实施	650	AlmOn
实施例 11	纳米晶体	0.6	18	30.0	未实施	650	SiOx
实施例 12	不定形的	1.0	4	4.0	未实施	600	SiOx
实施例 13	纳米晶体	1.0	17	17.0	未实施	700	SiOx
实施例 14	纳米晶体	1.0	17	17.0	未实施	500	SiOx
实施例 15	纳米晶体	1.0	21	21.0	未实施	700	SiOx
实施例 16	纳米晶体	1.0	21	21.0	未实施	500	SiOx
实施例 17	纳米晶体	1.5	30	20.0	未实施	650	SiOx
实施例 18	纳米晶体	2.0	17	8.5	未实施	600	SiOx
实施例 19	纳米晶体	3.0	17	5.7	未实施	600	SiOx
实施例 20	纳米晶体	5.0	17	3.4	未实施	600	SiOx
比较例 1	纳米晶体	1.0	30	30.0	未实施	500	SiOx
比较例 2	-	-	-	-	-	-	-

[0302] [表3] (2/2)

	对半导体装置的特性的评价					
	迁移率 (250℃) (cm ² /Vs)	迁移率 (350℃)	V _{th} (250℃)	V _{th} (350℃)	ΔV _{th} (250℃)	ΔV _{th} (350℃)
实施例 1	42	18	-2.5	0.2	0.53	0.25
实施例 2	35	35	-1.2	1.6	0.41	0.21
实施例 3	37	35	-1.8	0.9	0.43	0.21
实施例 4	36	34	-2.0	0.6	0.53	0.46
实施例 5	34	33	-2.0	0.7	0.45	0.22
实施例 6	33	32	-2.2	0.5	0.52	0.46
实施例 7	32	30	-1.2	1.6	0.42	0.22
实施例 8	28	28	-0.7	2.1	0.40	0.19
实施例 9	25	23	0.0	2.4	0.37	0.10
实施例 10	24	22	0.3	3.1	0.35	0.17
实施例 11	50	27	-2.7	0.2	0.51	0.24
实施例 12	48	17	-0.8	2.1	0.47	0.23
实施例 13	47	45	-1.8	0.9	0.43	0.22
实施例 14	45	44	-1.9	0.8	0.50	0.44
实施例 15	46	44	-1.9	0.6	0.45	0.24
实施例 16	45	43	-2.0	0.5	0.49	0.43
实施例 17	44	41	-1.5	1.4	0.41	0.19
实施例 18	42	40	-1.2	1.5	0.38	0.18
实施例 19	38	38	0.1	2.4	0.36	0.17
实施例 20	36	36	0.6	3.6	0.35	0.16
比较例 1	40	11	-5.2	-1.5	0.54	0.52
比较例 2	-	-	-	-	-	-

[0303]

[0304] 本文公开的实施例在任何方面都是说明性的和非限制性的。本发明的范围由权利要求书的权项而不是上述实施方案来限定，并且旨在包括与权利要求书的权项等价的范围和含义内的任何变体。

[0305] 标号说明

[0306] 10、20、30:半导体装置(TFT);11:基板;12:栅电极;13:栅绝缘膜;14:氧化物半导体膜;14c:沟道部;14d:漏电极形成部;14s:源电极形成部;15:源电极;16:漏电极;17:蚀刻终止层;17a:接触孔;18:钝化膜。

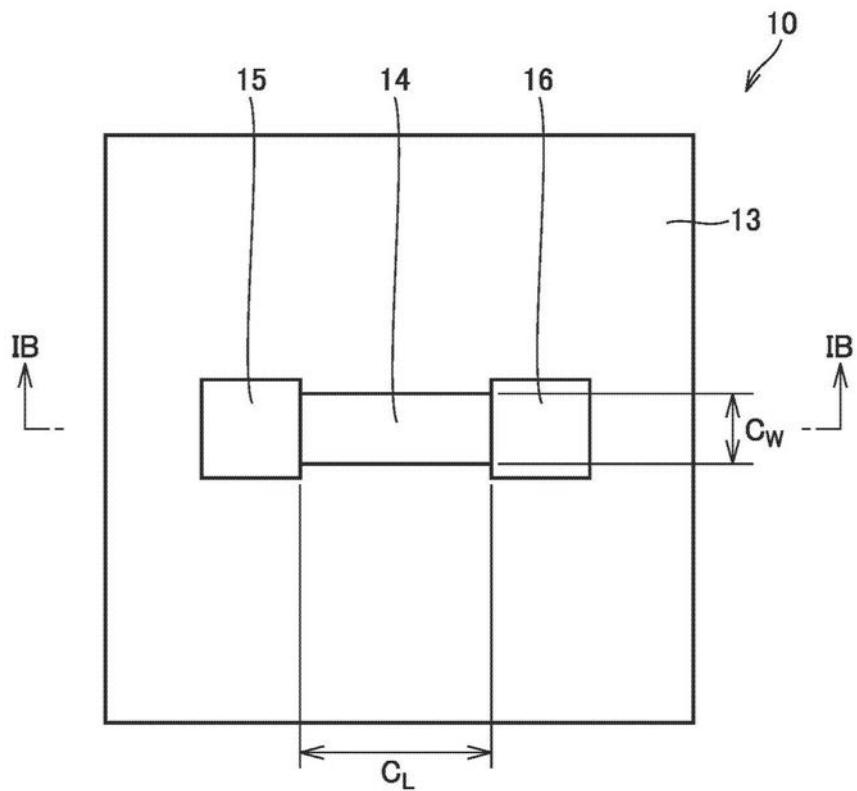


图1A

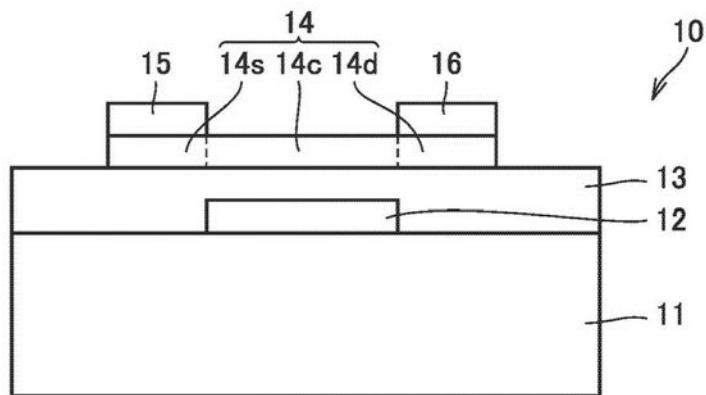


图1B

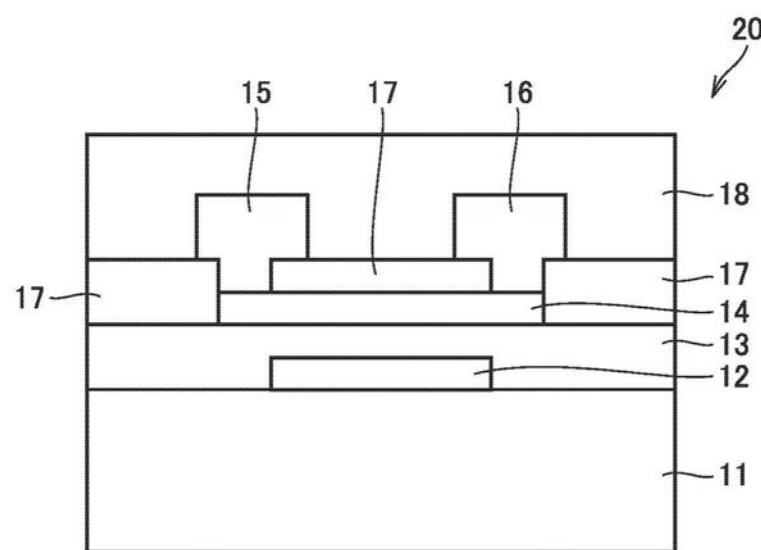


图2

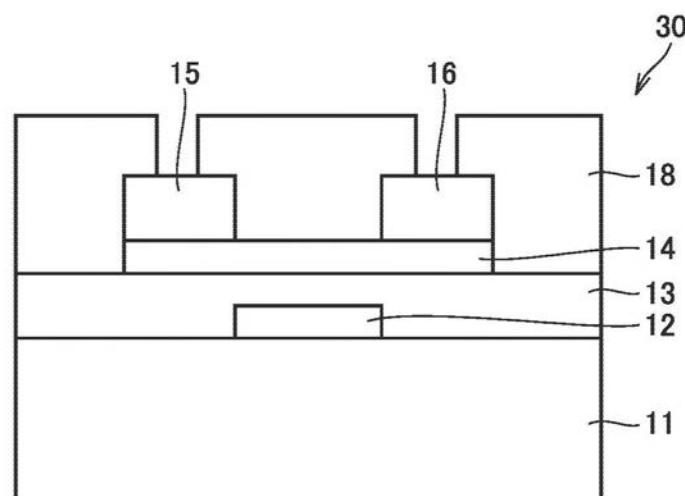


图3

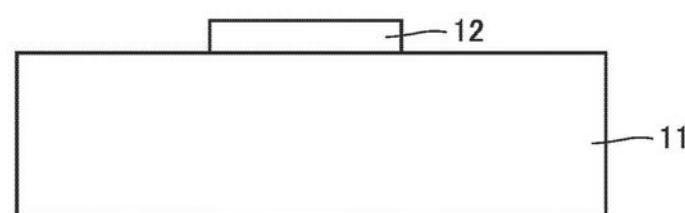


图4A

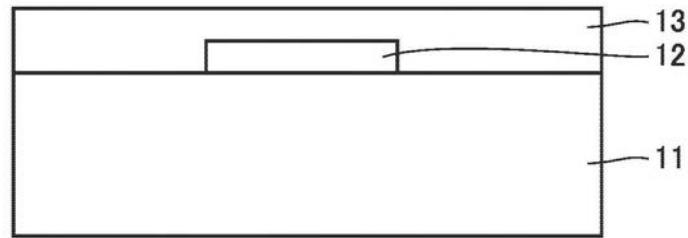


图4B

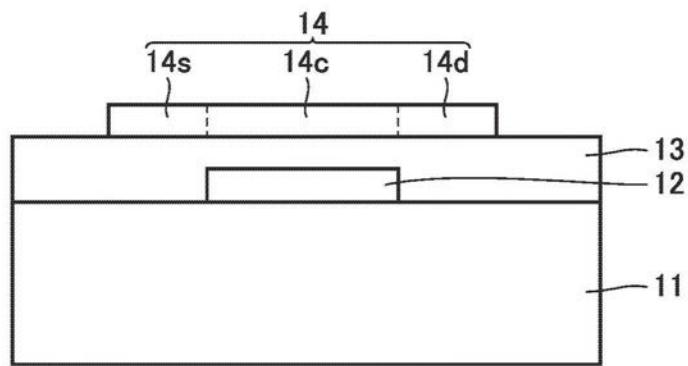


图4C

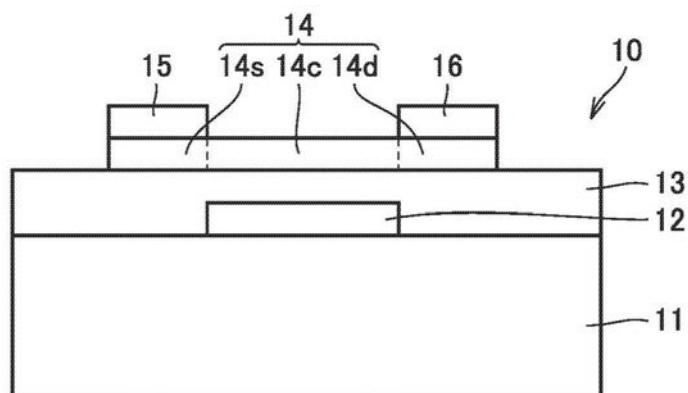


图4D

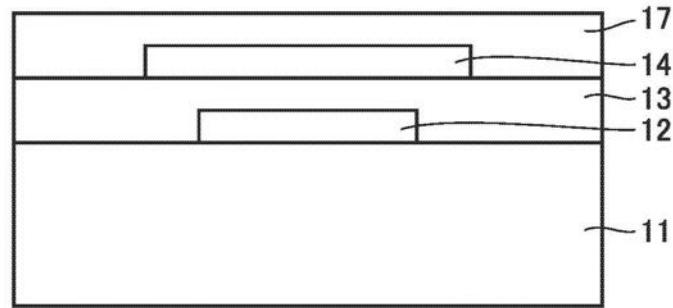


图5A

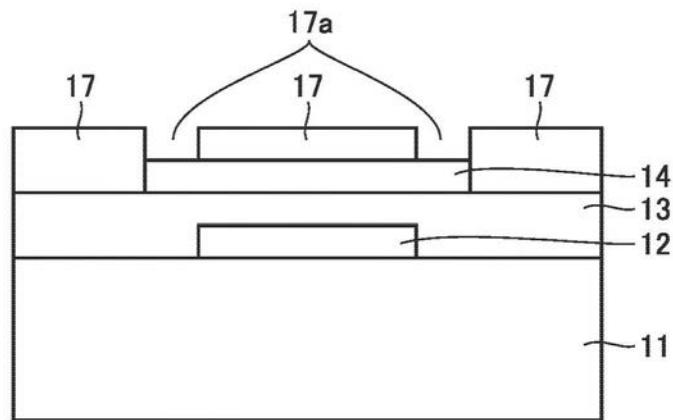


图5B

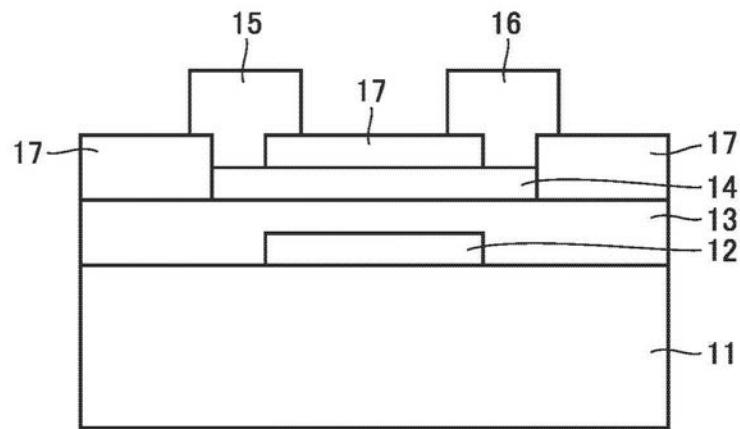


图5C

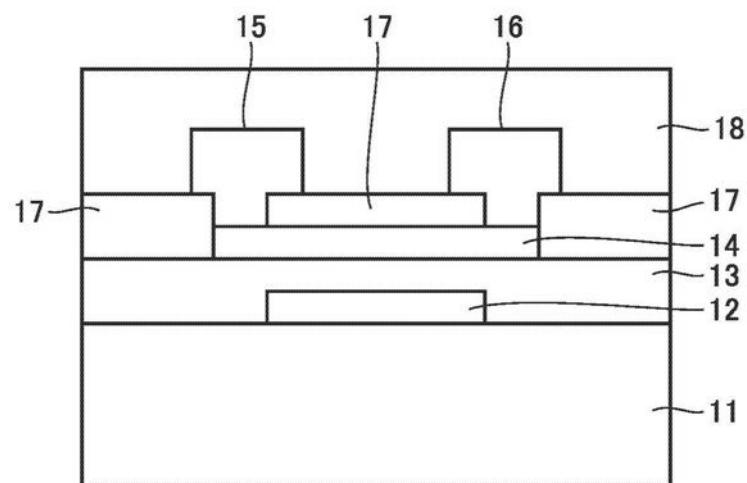


图5D