



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2018-0116293  
(43) 공개일자 2018년10월24일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C04B 35/457 (2006.01) C04B 35/626 (2006.01)<br/>C04B 35/64 (2006.01) C23C 14/34 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>C04B 35/457 (2013.01)<br/>C04B 35/62695 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-7024734</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2016년12월06일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2017년08월28일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/086172</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2017/149882<br/>국제공개일자 2017년09월08일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2016-042332 2016년03월04일 일본(JP)<br/>JP-P-2016-082691 2016년04월18일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이사<br/>일본 도쿄도 미나토쿠 신바시 5초메 11-3</p> <p>(72) 발명자<br/>안도 이사오<br/>일본 도쿄도 오메시 스에히로쵸 1-6-1 스미토모<br/>긴조쿠 고잔 가부시카이가이사 오메지교쇼 나이<br/>오자와 마코토<br/>일본 도쿄도 오메시 스에히로쵸 1-6-1 스미토모<br/>긴조쿠 고잔 가부시카이가이사 오메지교쇼 나이<br/>이가라시 시게루<br/>일본 도쿄도 오메시 스에히로쵸 1-6-1 스미토모<br/>긴조쿠 고잔 가부시카이가이사 오메지교쇼 나이</p> <p>(74) 대리인<br/>특허법인코리어나</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체와 그 제조 방법

**(57) 요약**

(과제) 기계적 강도와 고밀도이고 또한 저저항의 특성을 갖고 스퍼터링 타겟으로서 이용되는 고 Sn 농도의 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체와 그 제조 방법을 제공한다.

(해결 수단) 원자수비 Sn/(Zn+Sn) 이 0.75 이상 0.9 이하가 되는 비율로 Sn 을 함유하고, Nb, Ta, W, Mo 에서 선택된 적어도 1 종의 첨가 원소 (X) 를, Sn 과 Zn 과 첨가 원소 (X) 의 총량에 대한 원자수비 X/(Sn+Zn+X) 가 0.001 이상 0.1 이하가 되는 비율로 함유함과 함께, 상대 밀도가 95 % 이상 또한 비저항이 1 Ω·cm 이하인 것을 특징으로 하고, 이 고 Sn 농도의 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체는, 소성로 내의 산소 농도가 70 체적% 이상인 분위기에 있어서 700 ℃ 에서부터 소결 온도까지의 승온 속도가 0.4 ℃/min 이상 0.8 ℃/min 이하, 소결 온도가 1300 ℃ 이상 1460 ℃ 이하, 또한 10 시간 이상 30 시간 이내의 조건에서 소성하여 제조하는 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류

**C04B 35/64** (2013.01)

**C23C 14/3414** (2013.01)

C04B 2235/3251 (2018.01)

C04B 2235/3284 (2013.01)

C04B 2235/5436 (2013.01)

C04B 2235/604 (2013.01)

C04B 2235/658 (2013.01)

C04B 2235/77 (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

Sn 을 주성분으로 하는 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체에 있어서,

Sn 을, 원자수비  $\text{Sn}/(\text{Zn}+\text{Sn})$  으로서 0.75 이상 0.9 이하의 비율로 함유하고, 또한, Nb, Ta, W, Mo 에서 선택된 적어도 1 종의 첨가 원소 (X) 를, Sn 과 Zn 과 첨가 원소 (X) 의 총량에 대한 원자수비  $\text{X}/(\text{Sn}+\text{Zn}+\text{X})$  로서 0.001 이상 0.1 이하의 비율로 함유함과 함께, 상대 밀도가 95 % 이상 또한 비저항이  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  이하인 것을 특징으로 하는 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

Si, Ge, Ce, In, Bi, Ga 에서 선택된 적어도 1 종의 첨가 원소 (M) 을, Sn 과 Zn 과 첨가 원소 (M) 의 총량에 대한 원자수비  $\text{M}/(\text{Sn}+\text{Zn}+\text{M})$  으로서 0.0001 이상 0.04 이하의 비율로 함유하고, 산화물 소결체의 상대 밀도가 98 % 이상인 것을 특징으로 하는 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체.

#### 청구항 3

원자수비  $\text{Sn}/(\text{Zn}+\text{Sn})$  이 0.75 이상 0.9 이하가 되도록 배합된 산화주석 ( $\text{SnO}_2$ ) 분말과 산화아연 ( $\text{ZnO}$ ) 분말, 및 Nb, Ta, W, Mo 에서 선택된 적어도 1 종의 원소 (X) 로 구성되고 또한 Sn 과 Zn 과 첨가 원소 (X) 의 총량에 대한 원자수비  $\text{X}/(\text{Sn}+\text{Zn}+\text{X})$  가 0.001 이상 0.1 이하가 되도록 배합된 첨가 원소 (X) 의 산화물 분말을, 순수, 유기 바인더, 분산제와 혼합하고, 얻어진 슬러리를 건조시키고 또한 조립하여 조립 분말을 제조하는 조립 분말 제조 공정과,

상기 조립 분말을 가압 성형하여 성형체를 얻는 성형체 제조 공정과,

소성로 내의 산소 농도가 70 체적% 이상인 분위기에 있어서,  $700^\circ\text{C}$  에서부터 소결 온도까지의 승온 속도가  $0.4^\circ\text{C}/\text{min}$  이상  $0.8^\circ\text{C}/\text{min}$  이하이고, 또한, 소결 온도가  $1300^\circ\text{C}$  이상  $1460^\circ\text{C}$  이하이고, 10 시간 이상 30 시간 이내의 조건에서 상기 성형체를 소성하여 소결체를 제조하는 소결체 제조 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 제조 방법.

#### 청구항 4

제 3 항에 있어서,

원자수비  $\text{Sn}/(\text{Zn}+\text{Sn})$  이 0.75 이상 0.9 이하가 되도록 배합된 산화주석 ( $\text{SnO}_2$ ) 분말과 산화아연 ( $\text{ZnO}$ ) 분말, 및 Nb, Ta, W, Mo 에서 선택된 적어도 1 종의 원소 (X) 로 구성되고 또한 Sn 과 Zn 과 첨가 원소 (X) 의 총량에 대한 원자수비  $\text{X}/(\text{Sn}+\text{Zn}+\text{X})$  가 0.001 이상 0.1 이하가 되도록 배합된 첨가 원소 (X) 의 산화물 분말에 더하여, Si, Ge, Ce, In, Bi, Ga 에서 선택된 적어도 1 종의 첨가 원소 (M) 으로 구성되고 또한 Sn 과 Zn 과 첨가 원소 (M) 의 총량에 대한 원자수비  $\text{M}/(\text{Sn}+\text{Zn}+\text{M})$  이 0.0001 이상 0.04 이하가 되도록 배합된 첨가 원소 (M) 의 산화물 분말을 추가로 첨가하는 것을 특징으로 하는 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 제조 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001]

본 발명은, 태양 전지, 액정 표면 소자, 터치 패널 등에 적용되는 투명 도전막을 직류 스퍼터링, 고주파 스퍼터링과 같은 스퍼터링법으로 제조할 때에 스퍼터링 타겟으로서 사용되는 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체와 관련된 것으로, 특히, 소결체의 가공 중에 있어서의 파손, 및 스퍼터링 성막 중에 있어서의 스퍼터링 타겟의 파손이나 크랙의 발생 등을 억제할 수 있는 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체와 그 제조 방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

- [0002] 높은 도전성과 가시광 영역에서의 높은 투과율을 갖는 투명 도전막은, 태양 전지, 액정 표시 소자, 유기 일렉트로루미네선스 및 무기 일렉트로루미네선스 등의 표면 소자나, 터치 패널용 전극 등에 이용되는 것 외에, 자동차 창이나 건축용의 열선 반사막, 대전 방지막, 냉동 쇼케이스 등의 각종의 방담용 투명 발열체로서도 이용되고 있다.
- [0003] 투명 도전막으로는, 안티몬이나 불소를 도펀트로서 포함하는 산화주석 ( $\text{SnO}_2$ ), 알루미늄이나 갈륨을 도펀트로서 포함하는 산화아연 ( $\text{ZnO}$ ), 및 주석을 도펀트로서 포함하는 산화인듐 ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) 등이 알려져 있다. 특히, 주석을 도펀트로서 포함하는 산화인듐 ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) 막, 즉, In-Sn-O 계의 막은 ITO (Indium tin oxide) 막이라고 불리며, 저저항의 막이 용이하게 얻어지는 점에서 널리 사용되고 있다.
- [0004] 상기 투명 도전막의 제조 방법으로는, 직류 스퍼터링, 고주파 스퍼터링과 같은 스퍼터링법이 자주 이용되고 있다. 스퍼터링법은, 증기압이 낮은 재료의 성막이나 정밀한 막두께 제어를 필요로 할 때에 유효한 수법이며, 조작이 매우 간편하기 때문에, 공업적으로 광범위하게 이용되고 있다.
- [0005] 이 스퍼터링법은, 박막의 원료로서 스퍼터링 타깃을 사용한다. 스퍼터링 타깃은, 성막하고 싶은 박막을 구성하고 있는 금속 원소를 포함하는 고체이며, 금속, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 탄화물 등의 소결체나, 경우에 따라서는 단결정이 사용된다. 스퍼터링법에서는, 일반적으로 그 내부에 기관과 스퍼터링 타깃을 배치할 수 있게 된 진공 챔버를 갖는 장치를 사용하여, 기관과 스퍼터링 타깃을 배치한 후, 진공 챔버를 고진공으로 하고, 그 후 아르곤 등의 회가스를 도입하여, 진공 챔버 내를 약 10 Pa 이하의 가스압으로 한다. 그리고, 기관을 양극으로 하고, 스퍼터링 타깃을 음극으로 하여, 양자 사이에 글로 방전을 일으키고 아르곤 플라즈마를 발생시켜, 플라즈마 중의 아르곤 양이온을 음극의 스퍼터링 타깃에 충돌시키고, 이로써 튕겨나오는 타깃의 성분 입자를 기관 상에 퇴적시켜 막을 형성하는 것이다.
- [0006] 그리고, 상기 투명 도전막을 제조하기 위해, 종래, ITO 등의 산화인듐계 재료가 광범위하게 사용되고 있다. 그러나, 인듐 금속은, 지구상에서 희소 금속인 것과 독성을 가지고 있기 때문에 환경이나 인체에 대해 악영향이 우려되고 있어, 비인듐계 재료가 요구되고 있다.
- [0007] 상기 비인듐계 재료로는, 상기 서술한 바와 같이 알루미늄이나 갈륨을 도펀트로서 포함하는 산화아연 ( $\text{ZnO}$ ) 계 재료, 및 안티몬이나 불소를 도펀트로서 포함하는 산화주석 ( $\text{SnO}_2$ ) 계 재료가 알려져 있다. 그리고, 상기 산화아연 ( $\text{ZnO}$ ) 계 재료의 투명 도전막은 스퍼터링법으로 공업적으로 제조되고 있지만, 내약품성 (내알칼리성, 내산성) 이 부족한 등의 결점을 갖는다. 한편, 산화주석 ( $\text{SnO}_2$ ) 계 재료의 투명 도전막은 내약품성이 우수하지만, 고밀도이고 내구성이 있는 산화주석계 소결체 타깃을 제조하기 어렵기 때문에, 상기 투명 도전막을 스퍼터링법으로 제조하는 데에 곤란이 수반하는 결점을 가지고 있었다.
- [0008] 그래서, 이들 결점을 개선하는 재료로서, 산화아연과 산화주석을 주성분으로 하는 소결체가 제안되어 있다. 예를 들어, 특허문헌 1 에는,  $\text{SnO}_2$  상과  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  상으로 이루어지고, 당해  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  상의 평균 결정 입경이 1 ~ 10  $\mu\text{m}$  의 범위인 소결체가 기재되어 있다.
- [0009] 또, 특허문헌 2 에는, 평균 결정 입경이 4.5  $\mu\text{m}$  이하이고, CuK $\alpha$  선을 사용한 X 선 회절에 의한  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  상에 있어서의 (222) 면, (400) 면의 적분 강도를  $I_{(222)}$ ,  $I_{(400)}$  으로 했을 때,  $I_{(222)}/[I_{(222)}+I_{(400)}]$  으로 나타내는 배향도를 표준 (0.44) 보다 큰 0.52 이상으로 한 소결체가 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 2 에는, 상기 특성을 구비한 소결체를 제조하는 방법으로서, 당해 소결체 제조 공정을, 소성로 내에 산소를 포함하는 분위기 중에 있어서 800  $^{\circ}\text{C}$  ~ 1400  $^{\circ}\text{C}$  의 조건에서 성형체를 소성하는 공정과, 최고 소성 온도에서의 유지가 종료되고 나서 소성로 내를 Ar 가스 등의 불활성 분위기로 하여 냉각시키는 공정으로 구성하는 방법도 기재되어 있다.
- [0010] 그러나, 특허문헌 1 ~ 2 에 기재된 방법은, Zn 을 주성분으로 하는 Zn-Sn-O 계 산화물 소결체를 제조하는 방법으로서 유효하기는 하지만, 높은 내약품성 면에서 요망이 많은 Sn 을 주성분으로 하는 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체, 특히 원자수비 Sn/(Zn+Sn) 이 0.75 이상 0.9 이하인 고 Sn 농도의 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하는 방법으로서 유효하다고는 할 수 없었다. 분명히, 특허문헌 1 ~ 2 의 방법을 취함으로써 기계적 강도를 감당하는 소결체 강도는 얻어지지만, 충분한 밀도나 도전성을 얻는 것이 어렵고, 양산 현장에서의 스퍼터링 성막에 필요로 되는 특성으로서는 만족할 만한 것은 아니었다. 즉, 상압 소결법에 있어서, 소결체의 고밀도화나 도전성이라는 점에 이르러서는 과제가 남아 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2010-037161호 (청구항 1, 13 ~ 14 참조)  
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2013-036073호 (청구항 1, 3 참조)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 이와 같은 요청에 착안하여 이루어진 것으로, Sn 을 주성분으로 하고, 기계적 강도에 더하여, 고밀도이고 저저항인 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체와 그 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.
- [0013] 상기 서술한 바와 같이 Sn 을 주성분으로 하는 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체, 특히 원자수비 Sn/(Zn+Sn) 이 0.75 이상 0.9 이하인 고 Sn 농도의 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체는, 고밀도이고 또한 저저항이라고 하는 양 특성을 구비하기가 곤란한 재료이다.
- [0014] 그 요인으로서, Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 주성분인 Sn 의 소결성이 나쁜 점을 들 수 있고, 또한, Sn-Zn-O 계 산화물 소결체에 있어서 1000 °C 부근에서 생성되는  $Zn_2SnO_4$  라는 화합물과 Sn 이 함께 휘발되기 쉬운 점을 들 수 있다. 소결체의 고밀도화에는 일반적으로 소성 온도를 높이는 것이 효과적이지만,  $Zn_2SnO_4$  상과 Sn 의 휘발성에 의해 소성 온도를 높일 수 없기 때문이다. 또한, 특허문헌 1 의 방법에서는, 900 °C ~ 1100 °C 의 온도에서 소성하여 예비 소성 분말을 제조하고, 얻어진 예비 소성 분말을 사용하여 1300 °C ~ 1600 °C 의 온도에서 본 소성을 실시함으로써 고밀도의 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하고 있다.
- [0015] 그러나, 특허문헌 1 의 방법에 있어서도 Sn 및 Zn 등의 휘발을 완전히 억제할 수는 없어, 높은 밀도를 얻는 것은 곤란해진다. 또, 1500 °C 를 초과하는 고온에서 소성하고 있기 때문에 입(粒)은 커져, 소결체 강도에 불안이 남는다. 또한, 도전성에 대해서도  $1 \times 10^6 \Omega \cdot cm$  이상으로 높은 비저항값을 나타내어, 도전성이 부족하다.
- [0016] 그래서, 본 발명이 과제로 하는 바는, Sn 을 주성분으로 한 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체, 특히, 원자수비 Sn/(Zn+Sn) 이 0.75 이상 0.9 이하인 고 Sn 농도의 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 전체로 하고, 그 산화물 소결체의 제조시에 있어서 적절한 소성 프로세스를 실시하고, 또한, 유효한 첨가물을 첨가함으로써, 양산성이 우수한 고밀도이고 또한 저저항의 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제공하는 것에 있다.

### 과제의 해결 수단

- [0017] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명자들은, 원자수비 Sn/(Zn+Sn) 이 0.75 이상 0.9 이하인 고 Sn 농도의 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체에 대하여, 그 밀도(상대 밀도 95 % 이상)와 도전성(비저항  $1 \Omega \cdot cm$  이하)을 양립시키는 제조 조건을 탐색함과 함께, 승온 프로세스(소성 프로세스)와 첨가물의 검토를 실시하였다.
- [0018] 그 결과, 원자수비 Sn/(Sn+Zn) 이 0.75 이상 0.9 이하인 비율로 한 조건에서 제조된 고 Sn 농도의 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체에서도, 승온 프로세스(소성 프로세스)를 적절하게 설정함으로써 산화물 소결체의 치밀화가 도모되는 것을 알 수 있었다. 구체적으로는, 소성로 내의 산소 농도가 70 체적% 이상인 분위기에 있어서, 탈바인더 이후의 승온 프로세스, 즉 700 °C 에서부터 소결 온도까지의 승온 속도를 0.4 °C/min 이상 0.8 °C/min 이하로 설정하고, 또한, 소결 온도를 1300 °C 이상 1460 °C 이하로 설정함과 함께, 10 시간 이상 30 시간 이내의 조건에서 소성함으로써, 치밀화된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조할 수 있는 것이 확인되었다.
- [0019] 또한, 상기 제조 조건하에서, Nb, Ta, W, Mo 에서 선택된 적어도 1 종을 첨가 원소(X)로서 첨가함으로써, 고밀도를 유지한 채로 도전성도 우수한 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조할 수 있는 것이 확인되었다.
- [0020] 또한, 첨가 원소(X)의 증량에 수반하여 산화물 소결체의 밀도가 저하되는 경향이 있는 경우, Si, Ge, Ce, In, Bi, Ga 에서 선택된 적어도 1 종을 첨가 원소(M)으로서 추가함으로써 상기 밀도의 저하 경향을 억제할 수 있고, 또한, 첨가 원소(M)의 첨가에 의해 상대 밀도를 더욱 높일 수 있는 것도 확인되었다.

- [0021] 본 발명은 이와 같은 기술적 분석과 발견에 의해 완성된 것이다.
- [0022] 즉, 본 발명에 관련된 제 1 발명은,
- [0023] Sn 을 주성분으로 하는 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체에 있어서,
- [0024] Sn 을, 원자수비 Sn/(Zn+Sn) 으로서 0.75 이상 0.9 이하의 비율로 함유하고, 또한, Nb, Ta, W, Mo 에서 선택된 적어도 1 종의 첨가 원소 (X) 를, Sn 과 Zn 과 첨가 원소 (X) 의 총량에 대한 원자수비 X/(Sn+Zn+X) 로서 0.001 이상 0.1 이하의 비율로 함유함과 함께, 상대 밀도가 95 % 이상 또한 비저항이  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  이하인 것을 특징으로 하고,
- [0025] 제 2 발명은,
- [0026] 제 1 발명에 기재된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체에 있어서,
- [0027] Si, Ge, Ce, In, Bi, Ga 에서 선택된 적어도 1 종의 첨가 원소 (M) 을, Sn 과 Zn 과 첨가 원소 (M) 의 총량에 대한 원자수비 M/(Sn+Zn+M) 으로서 0.0001 이상 0.04 이하의 비율로 함유하고, 산화물 소결체의 상대 밀도가 98 % 이상인 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0028] 다음으로, 본 발명에 관련된 제 3 발명은,
- [0029] Sn 을 주성분으로 하는 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 제조 방법에 있어서,
- [0030] 원자수비 Sn/(Zn+Sn) 이 0.75 이상 0.9 이하가 되도록 배합된 산화주석 (SnO<sub>2</sub>) 분말과 산화아연 (ZnO) 분말, 및 Nb, Ta, W, Mo 에서 선택된 적어도 1 종의 원소 (X) 로 구성되고 또한 Sn 과 Zn 과 첨가 원소 (X) 의 총량에 대한 원자수비 X/(Sn+Zn+X) 가 0.001 이상 0.1 이하가 되도록 배합된 첨가 원소 (X) 의 산화물 분말을, 순수, 유기 바인더, 분산제와 혼합하고, 얻어진 슬러리를 건조시키고 또한 조립 (造粒) 하여 조립 분말을 제조하는 조립 분말 조제 공정과,
- [0031] 상기 조립 분말을 가압 성형하여 성형체를 얻는 성형체 제조 공정과,
- [0032] 소성로 내의 산소 농도가 70 체적% 이상인 분위기에 있어서, 700 °C 에서부터 소결 온도까지의 승온 속도가 0.4 °C/min 이상 0.8 °C/min 이하이고, 또한, 소결 온도가 1300 °C 이상 1460 °C 이하이고, 10 시간 이상 30 시간 이내의 조건에서 상기 성형체를 소성하여 소결체를 제조하는 소결체 제조 공정을 구비하는 것을 특징으로 하고,
- [0033] 또, 제 4 발명은,
- [0034] 제 3 발명에 기재된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 제조 방법에 있어서,
- [0035] 원자수비 Sn/(Zn+Sn) 이 0.75 이상 0.9 이하가 되도록 배합된 산화주석 (SnO<sub>2</sub>) 분말과 산화아연 (ZnO) 분말, 및 Nb, Ta, W, Mo 에서 선택된 적어도 1 종의 원소 (X) 로 구성되고 또한 Sn 과 Zn 과 첨가 원소 (X) 의 총량에 대한 원자수비 X/(Sn+Zn+X) 가 0.001 이상 0.1 이하가 되도록 배합된 첨가 원소 (X) 의 산화물 분말에 더하여, Si, Ge, Ce, In, Bi, Ga 에서 선택된 적어도 1 종의 첨가 원소 (M) 으로 구성되고 또한 Sn 과 Zn 과 첨가 원소 (M) 의 총량에 대한 원자수비 M/(Sn+Zn+M) 이 0.0001 이상 0.04 이하가 되도록 배합된 첨가 원소 (M) 의 산화물 분말을 추가로 첨가하는 것을 특징으로 하는 것이다.

### 발명의 효과

- [0036] 본 발명에 있어서는, Sn 을, 원자수비 Sn/(Sn+Zn) 으로서 0.75 이상 0.9 이하의 비율로 함유하는 조건과, Nb, Ta, W, Mo 에서 선택된 적어도 1 종을 첨가 원소 (X) 로서 첨가하는 조건을 구비하게 함으로써, 상압 소결법에 의해 양산성이 우수한 고밀도이고 또한 저저항의 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻는 것이 가능해진다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0038] 먼저, 원자수비 Sn/(Zn+Sn) 이 0.75 이상 0.9 이하가 되도록 배합된 산화주석 (SnO<sub>2</sub>) 분말과 산화아연 (ZnO) 분말, 및 Nb, Ta, W, Mo 에서 선택된 적어도 1 종의 원소 (X) 로 구성되고, Sn 과 Zn 과 첨가 원소 (X) 의 총량에 대한 원자수비 X/(Sn+Zn+X) 가 0.001 이상 0.1 이하가 되도록 배합된 첨가 원소 (X) 의 산화물 분말로



이루어지는 원료 분말을 조제하고, 그 원료 분말을 조립하여 제조된 조립 분말을 성형하여 성형체를 얻음과 함께, 소성로 내의 산소 농도가 70 체적% 이상인 분위기에 있어서 700 °C 에서부터 소결 온도까지의 승온 속도가 0.4 °C/min 이상 0.8 °C/min 이하이고, 또한, 소결 온도가 1300 °C 이상 1460 °C 이하이고, 10 시간 이상 30 시간 이내의 조건에서 상기 성형체를 소성함으로써, 상대 밀도가 95 % 이상이고 비저항이 1 Ω · cm 이하인 고 Sn 농도의 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하는 것이 가능해진다.

[0039] 또, 고밀도화의 효과를 유지하고 또한 상기 효과를 더욱 높이기 위해, 첨가 원소 (X) 와 함께 첨가 원소 (M) 을 첨가해도 된다. 즉, 원자수비  $\text{Sn}/(\text{Zn}+\text{Sn})$  이 0.75 이상 0.9 이하가 되도록 배합된 산화주석 ( $\text{SnO}_2$ ) 분말과 산화아연 ( $\text{ZnO}$ ) 분말, 및 Nb, Ta, W, Mo 에서 선택된 적어도 1 종의 원소 (X) 로 구성되고, Sn 과 Zn 과 첨가 원소 (X) 의 총량에 대한 원자수비  $X/(\text{Sn}+\text{Zn}+X)$  가 0.001 이상 0.1 이하가 되도록 배합된 첨가 원소 (X) 의 산화물 분말에 더하여, Si, Ge, Ce, In, Bi, Ga 에서 선택된 적어도 1 종의 첨가 원소 (M) 으로 구성되고, Sn 과 Zn 과 첨가 원소 (M) 의 총량에 대한 원자수비  $M/(\text{Sn}+\text{Zn}+M)$  이 0.0001 이상 0.04 이하가 되도록 배합된 첨가 원소 (M) 의 산화물 분말로 이루어지는 원료 분말을 조제하고, 그 원료 분말을 조립하여 제조된 조립 분말을 성형하여 성형체를 얻음과 함께, 소성로 내의 산소 농도가 70 체적% 이상인 분위기에 있어서 700 °C 에서부터 소결 온도까지의 승온 속도가 0.4 °C/min 이상 0.8 °C/min 이하이고, 또한, 소결 온도가 1300 °C 이상 1460 °C 이하이고, 10 시간 이상 30 시간 이내의 조건에서 상기 성형체를 소성함으로써, 상대 밀도가 98 % 이상이고 비저항이 1 Ω · cm 이하인 고 Sn 농도의 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하는 것이 가능해진다.

[0040] 이하, 본 발명에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 제조 방법에 대하여 설명한다.

[0041] [배합비]

[0042] (1) Zn 과 Sn 원소

[0043] 원자비수  $\text{Sn}/(\text{Zn}+\text{Sn})$  이 0.75 이상 0.9 이하인 고 Sn 농도의 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 제조에 있어서, 고밀도를 얻기 어려운 요인은, Sn 및 Zn 이 휘발되기 쉬운 점과, 소성시에 생성되는  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  상도 휘발되기 쉽기 때문이다. 이 때문에, 소성 온도뿐만 아니라, 승온 속도나 소결 시간 (유지 시간) 이 영향을 준다.

[0044] 그래서, 소성로 내의 산소 농도가 70 체적% 이상인 분위기에 있어서, 탈바인더 이후의 승온 프로세스, 즉, 700 °C 에서부터 소결 온도까지의 승온 속도를 0.4 °C/min 이상 0.8 °C/min 이하로 설정하고, 또한, 소결 온도를 1300 °C 이상 1460 °C 이하로 설정함과 함께, 10 시간 이상 30 시간 이내의 조건에서 소성함으로써, 치밀화된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻는 것이 가능해진다.

[0045] 2) 첨가 원소

[0046] (2-1) 첨가 원소 (X)

[0047] Sn 을, 원자수비  $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{Zn})$  으로서 0.75 이상 0.9 이하의 비율로 함유하고, 소결로 내의 산소 농도가 70 체적% 이상인 분위기에 있어서, 700 °C 에서부터 소결 온도까지의 승온 속도를 0.4 °C/min 이상 0.8 °C/min 이하로 설정하고, 또한, 소결 온도를 1300 °C 이상 1460 °C 이하로 설정함과 함께, 10 시간 이상 30 시간 이내의 조건에서 제조된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체는, 상기 서술한 바와 같이 밀도는 향상되지만 도전성에는 과제가 남는다. 그래서, Nb, Ta, W 및 Mo 에서 선택된 적어도 1 종의 첨가 원소 (X) 를 첨가한다. 첨가 원소 (X) 의 첨가에 의해 산화물 소결체의 고밀도를 유지한 채로, 도전성이 개선된다. 또한, 첨가 원소 (X) 는, 상기 서술한 Nb, Ta, W, Mo 등 5 가 이상의 원소이다.

[0048] 또, 첨가 원소 (X) 의 첨가량은, Sn 과 Zn 과 첨가 원소 (X) 의 총량에 대한 원자수비  $X/(\text{Sn}+\text{Zn}+X)$  가 0.001 이상 0.1 이하가 되도록 설정하는 것을 필요로 한다. 원자수비  $X/(\text{Sn}+\text{Zn}+X)$  가 0.001 미만인 경우, 첨가량이 적기 때문에 도전성은 개선되지 않는다. 한편, 원자수비  $X/(\text{Sn}+\text{Zn}+X)$  가 0.1 을 초과한 경우,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  상과는 다른 화합물상, 예를 들어,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{ZnTa}_2\text{O}_6$ ,  $\text{ZnWO}_4$ ,  $\text{ZnMoO}_4$  등의 화합물상이 생성되어 버리기 때문에, 도전성을 악화시키고, 또한, 상대 밀도를 저하시켜 버리는 경우가 있다.

[0049] (2-2) 첨가 원소 (M)

[0050] 고밀도화의 효과를 유지하고 또한 상기 효과를 더욱 높이기 위해, 첨가 원소 (X) 와 함께 첨가 원소 (M) 을 첨가해도 된다. 첨가 원소 (X) 의 첨가에 의해 산화물 소결체의 도전성은 개선되지만, 첨가 원소 (X) 의 증량에 수반하여 상대 밀도가 저하되는 경향이 있다. 이 밀도의 저하 경향을 억제하기 위해, Si, Ge, Ce, In, Bi, Ga 에서 선택된 적어도 1 종의 첨가 원소 (M) 을 첨가하면 된다. 또한, 첨가 원소 (M) 은 산화물의 형

태로 첨가하고, 첨가하는 양은, Sn 과 Zn 과 첨가 원소 (M) 의 총량에 대한 원자수비  $M/(Sn+Zn+M)$  이 0.0001 이상 0.04 이하가 되도록 설정한다. 원자수비  $M/(Sn+Zn+M)$  이 0.0001 미만인 경우, 첨가량이 적기 때문에 밀도의 저하 경향을 억제하는 효과가 높아지지 않는다. 한편, 원자수비  $M/(Sn+Zn+M)$  이 0.04 를 초과한 경우, 다른 화합물상, 예를 들어,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $In_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $ZnSiO_4$  등의 화합물상을 생성하기 때문에 도전성을 악화시키게 된다.

[0051] [소성 조건]

[0052] (1) 노 내 분위기

[0053] 소결로 내의 산소 농도가 70 체적% 이상인 분위기에 있어서, 성형체를 소성하는 것을 필요로 한다. 이것은,  $ZnO$ ,  $SnO_2$  나  $Zn_2SnO_4$  화합물의 확산을 촉진시켜, 소결성을 향상시킴과 함께 도전성을 향상시키는 효과가 있기 때문이다. 고온역에서는 Sn 및 Zn 이나  $Zn_2SnO_4$  의 휘발을 억제하는 효과도 있다. 이러한 효과뿐만 아니라, 또한,  $Zn_2SnO_4$  와  $SnO_2$  의 휘발을 억제하는 효과도 있다.

[0054] 한편, 소결로 내의 산소 농도가 70 체적% 미만인 경우,  $ZnO$ ,  $SnO_2$  나  $Zn_2SnO_4$  화합물의 확산이 쇠퇴되고, 또한, 고온역에서는, Sn 및 Zn 성분의 휘발이 촉진되어, 치밀한 소결체를 제작하는 것이 곤란해진다.

[0055] 따라서, 노 내 분위기는, 산소 농도가 70 체적% 이상인 것을 필요로 한다.

[0056] (2) 700 °C 이후의 승온 속도

[0057] Sn 을 주성분으로 하는 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 고밀도화에는, 탈바인더가 종료되는 700 °C 에서부터 소결 온도인 1300 °C 에서 1460 °C 까지의 승온 속도가 중요해진다. 탈바인더 종료 후부터 소결 온도까지는 화합물인  $Zn_2SnO_4$  의 생성이나 입계 확산이 이루어지고, 이 온도역의 소성 시간이 소결체의 고밀도화에 영향을 주게 된다. 이 온도역에서는 필요 이상으로 소성에 시간을 들이지 않는 편이 바람직하다. 이것은, 화합물상인  $Zn_2SnO_4$  상의 입계 확산을 일시적으로 늦추어, 과도한 입계 확산을 억제할 필요가 있기 때문이다.

[0058] 입계 확산에는 확산을 개시하는 「초기」와, 고용이나 확산되는 「중기」, 확산이 종료되고 입 성장으로 이행하는 「후기」가 있으며, 통상이라면, 고용이나 확산이 실시되는 「중기」는, 고용이나 확산을 실시하기 위한 충분한 시간을 줄 필요가 있는 점에서, 유지 시간을 마련하는 등의 프로세스를 실시하는 것이 유효하다.

[0059] 그러나, Sn 을 주성분으로 하는 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 경우,  $Zn_2SnO_4$  상이 생성되고 나서, 입계 확산, 입 성장, 휘발에 이를 때까지의 시간이 짧다. 예를 들어, 1100 °C 에서 유지 시간을 마련하면, 입계 확산이나 입 성장이 필요 이상으로 진행되는 점에서, 시간을 들이는 것은 오히려 저밀도화로 이어지기 때문에, 불필요한 열에 노출되는 시간을 주지 않는 편이 바람직하다.

[0060] 이 때문에, 화합물인  $Zn_2SnO_4$  가 생성되는 1000 °C 역보다 낮은 온도에서부터 승온 속도를 빠르게 할 필요가 있어, 탈바인더 이후의 승온 속도는 0.4 °C/min ~ 0.8 °C/min 으로 하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.5 °C/min ~ 0.7 °C/min 으로 하는 것이 바람직하다. 그러나, 700 °C 이후의 승온 속도가 0.4 °C/min 미만인 경우, 승온에 드는 시간이 길어지는 만큼, 입계 확산을 실시할 충분한 시간이 얻어지기 때문에 Sn 의 소결은 진행되는 반면,  $Zn_2SnO_4$  상의 휘발이 발생한다. 한편, 700 °C 이후의 승온 속도가 0.8 °C/min 을 초과한 경우, 승온에 드는 시간이 짧아지는 만큼,  $Zn_2SnO_4$  와 Sn 의 휘발을 억제할 수 있지만, Sn 의 입계 확산을 실시하는 시간이 짧아져, 설사 소결 온도역에서 충분히 소결시켜도 고밀도는 곤란해진다.

[0061] 따라서, 탈바인더가 종료되는 700 °C 에서부터 소결 온도인 1300 °C 에서 1460 °C 까지의 승온 속도는 0.4 °C/min 이상 0.8 °C/min 이하로 설정하는 것을 필요로 한다.

[0062] (3) 소결 온도

[0063] 소결 온도는 1300 °C 이상 1460 °C 이하로 설정하는 것을 필요로 한다. 소결 온도가 1300 °C 미만인 경우, 온도가 지나치게 낮아  $SnO_2$ ,  $Zn_2SnO_4$  화합물의 입 성장을 충분히 실시하는 것이 곤란해져 저밀도화로 이어진다.

한편, 1460 °C 를 초과한 경우, 입 성장은 진행되지만, 설사 산소 농도가 70 체적% 이상인 노 내에서 소성해도,  $Zn_2SnO_4$  화합물이나 Sn 성분의 휘발을 억제할 수 없어, 소결체 내부에 큰 공공을 남겨 버리게 된다.



- [0064] (4) 유지 시간
- [0065] 소성시에 있어서의 유지 시간은 10 시간 이상 30 시간 이내로 설정하는 것을 필요로 한다. 유지 시간이 10 시간 미만인 경우, 소결이 불완전하기 때문에 변형이나 휘어짐이 큰 소결체가 되고, 또한, 입계 확산이 진행되지 않아, 소결이 진행되지 않는다. 이 결과, 치밀한 소결체를 제작할 수 없다. 한편, 30 시간을 초과하는 경우, 특히 유지 시간의 효과가 얻어지지 않기 때문에 작업 효율의 악화나 비용이 많이 드는 결과를 초래한다.
- [0066] 이와 같은 조건에서 제조된 고 Sn 농도의 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체는, 고밀도이고 도전성이 개선되어 있기 때문에, DC 스퍼터링에 의한 성막이 가능해진다. 또, 특별한 제조 방법을 이용하고 있지 않기 때문에 원통형 타겟에 대한 응용도 용이하다.
- [0067] 실시예
- [0068] 이하, 본 발명의 실시예에 대하여 비교예를 들어 구체적으로 설명하지만, 본 발명에 관련된 기술적 범위가 하기 실시예의 기재 내용에 한정되는 것은 아니며, 본 발명에 적합한 범위에서 변경을 가하여 실시하는 것도 당연히 가능하다.
- [0069] [실시예 1]
- [0070] 평균 입경 10  $\mu\text{m}$  이하의  $\text{SnO}_2$  분(粉) 과, 평균 입경 10  $\mu\text{m}$  이하의 ZnO 분과, 첨가 원소 X 로서 평균 입경 20  $\mu\text{m}$  이하의  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  분을 준비하였다.
- [0071] 그리고, Sn 과 Zn 의 원자수비  $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{Zn})$  이 0.8 이 되고, 첨가 원소 X 의 원자수비  $\text{Ta}/(\text{Sn}+\text{Zn}+\text{Ta})$  가 0.01 이 되도록  $\text{SnO}_2$  분, ZnO 분 및  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  분을 조합(調合)하고, 얻어진 원료 분말과 순수, 유기 바인더, 분산제를 원료 분말 농도가 60 질량% 가 되도록 혼합 탱크에서 혼합하였다.
- [0072] 다음으로, 경질  $\text{ZrO}_2$  볼이 투입된 비드밀 장치(아시자와·파인텍 주식회사 제조, LMZ 형)를 사용하여, 원료 분말의 평균 입경이 1  $\mu\text{m}$  이하가 될 때까지 습식 분쇄를 실시한 후, 10 시간 이상 혼합 교반하여 슬러리를 얻었다. 또한, 원료 분말의 평균 입경의 측정에는 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치(시마즈 제작소 제조, SALD-2200)를 사용하였다.
- [0073] 다음으로, 얻어진 슬러리를 스프레이 드라이어 장치(오카와라 카코우키 주식회사 제조, ODL-20 형)로 분무 및 건조하여 조립분(造粒粉)을 얻었다.
- [0074] 다음으로, 얻어진 조립 분말을 고무형에 충전하고, 냉간 정수압 프레스로 294 MPa (3 ton/cm<sup>2</sup>)의 압력을 가하여 성형하고, 얻어진 직경 약 250 mm 의 성형체를 상압 소성로에 투입하고, 700 °C 까지 소결로 내에 공기(산소 농도 21 체적%)를 도입하였다. 소성로 내의 온도가 700 °C 가 된 것을 확인한 후, 산소 농도가 80 체적%가 되도록 산소를 도입하고, 승온 속도 0.5 °C/min 의 조건에서 1400 °C 까지 승온시키고, 또한 1400 °C 에서 15 시간 유지하였다.
- [0075] 유지 시간이 종료된 후에는 산소 도입을 멈추고, 냉각을 실시하여, 실시예 1 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다.
- [0076] 다음으로, 실시예 1 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 평면 연삭반과 글라이딩 센터를 사용하여, 직경 200 mm, 두께 5 mm 로 가공을 실시하였다.
- [0077] 이 가공체의 밀도를 아르키메데스법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 99.5 % 였다. 또, 산화물 소결체의 비저항값을 4 단침법으로 측정한 결과, 0.03  $\Omega \cdot \text{cm}$  였다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2 에 나타낸다.
- [0078] [실시예 2]
- [0079] 상기 첨가 원소 X 로서  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  분을 사용하고, 첨가 원소 X 의 원자수비  $\text{Nb}/(\text{Sn}+\text{Zn}+\text{Nb})$  가 0.01 이 되도록  $\text{SnO}_2$  분, ZnO 분 및  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  분을 조합한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 2 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1 과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 99.3 %, 비저항값은 0.09  $\Omega \cdot \text{cm}$  였다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2 에 나타낸다.
- [0080] [실시예 3]

- [0081] 상기 첨가 원소 X로서  $W_3$  분을 사용하고, 첨가 원소 X의 원자수비  $W/(Sn+Zn+W)$ 가 0.01이 되도록  $SnO_2$  분,  $ZnO$  분 및  $W_3$  분을 조합한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 실시예 3에 관련된 Sn-Zn-O계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 99.0%, 비저항값은  $0.11 \Omega \cdot cm$ 였다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2에 나타낸다.
- [0082] [실시예 4]
- [0083] 상기 첨가 원소 X로서  $MoO_3$  분을 사용하고, 첨가 원소 X의 원자수비  $Mo/(Sn+Zn+Mo)$ 가 0.01이 되도록  $SnO_2$  분,  $ZnO$  분 및  $MoO_3$  분을 조합한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 실시예 4에 관련된 Sn-Zn-O계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 98.7%, 비저항값은  $0.16 \Omega \cdot cm$ 였다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2에 나타낸다.
- [0084] [실시예 5]
- [0085] 상기 첨가 원소 X로서  $Ta_2O_5$  분을 사용하고, 첨가 원소 X의 원자수비  $Ta/(Sn+Zn+Ta)$ 가 0.1이 되도록  $SnO_2$  분,  $ZnO$  분 및  $Ta_2O_5$  분을 조합한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 실시예 5에 관련된 Sn-Zn-O계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 98.5%, 비저항값은  $0.10 \Omega \cdot cm$ 였다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2에 나타낸다.
- [0086] [실시예 6]
- [0087] 상기 첨가 원소 X로서  $Ta_2O_5$  분을 사용하고, 첨가 원소 X의 원자수비  $Ta/(Sn+Zn+Ta)$ 가 0.001이 되도록  $SnO_2$  분,  $ZnO$  분 및  $Ta_2O_5$  분을 조합한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 실시예 6에 관련된 Sn-Zn-O계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 99.3%, 비저항값은  $0.009 \Omega \cdot cm$ 였다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2에 나타낸다.
- [0088] [실시예 7]
- [0089] Sn과 Zn의 원자수비  $Sn/(Sn+Zn)$ 이 0.9가 되고, 첨가 원소 X의 원자수비  $Ta/(Sn+Zn+Ta)$ 가 0.05가 되도록  $SnO_2$  분,  $ZnO$  분 및  $Ta_2O_5$  분을 조합한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 실시예 7에 관련된 Sn-Zn-O계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 99.0%, 비저항값은  $0.7 \Omega \cdot cm$ 였다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2에 나타낸다.
- [0090] [실시예 8]
- [0091] Sn과 Zn의 원자수비  $Sn/(Sn+Zn)$ 이 0.75가 되고, 첨가 원소 X의 원자수비  $Ta/(Sn+Zn+Ta)$ 가 0.05가 되도록  $SnO_2$  분,  $ZnO$  분 및  $Ta_2O_5$  분을 조합한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 실시예 8에 관련된 Sn-Zn-O계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 98.5%, 비저항값은  $0.02 \Omega \cdot cm$ 였다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2에 나타낸다.
- [0092] [실시예 9]
- [0093] 700℃에서부터 소결 온도까지의 승온 속도를  $0.4^\circ C/min$ 으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 실시예 9에 관련된 Sn-Zn-O계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 97.0%, 비저항값은  $0.35 \Omega \cdot cm$ 였다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2에 나타낸다.
- [0094] [실시예 10]
- [0095] 700℃에서부터 소결 온도까지의 승온 속도를  $0.8^\circ C/min$ 으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 실시예 10에 관련된 Sn-Zn-O계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 95.9%, 비저항값은  $0.62 \Omega \cdot cm$ 였다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2에 나타낸다.

- [0096] [실시예 11]
- [0097] 노 내의 산소 농도를 70 체적% 로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 11 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1 과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 95.8 %, 비저항값은 0.83  $\Omega \cdot \text{cm}$  였다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2 에 나타낸다.
- [0098] [실시예 12]
- [0099] 노 내의 산소 농도를 99 체적% 로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 12 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1 과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 99.5 %, 비저항값은 0.03  $\Omega \cdot \text{cm}$  였다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2 에 나타낸다.
- [0100] [실시예 13]
- [0101] 소결 온도를 1300  $^{\circ}\text{C}$  로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 13 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1 과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 95.4 %, 비저항값은 0.34  $\Omega \cdot \text{cm}$  였다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2 에 나타낸다.
- [0102] [실시예 14]
- [0103] 소결 온도를 1460  $^{\circ}\text{C}$  로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 14 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1 과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 97.2 %, 비저항값은 0.22  $\Omega \cdot \text{cm}$  였다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2 에 나타낸다.
- [0104] [실시예 15]
- [0105] 소결 온도에서의 유지 시간을 10 시간으로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 15 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1 과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 96.0 %, 비저항값은 0.18  $\Omega \cdot \text{cm}$  였다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2 에 나타낸다.
- [0106] [실시예 16]
- [0107] 소결 온도에서의 유지 시간을 30 시간으로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 16 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1 과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 99.5 %, 비저항값은 0.03  $\Omega \cdot \text{cm}$  였다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2 에 나타낸다.
- [0108] [비교예 1]
- [0109] 상기 첨가 원소 X 로서  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  분을 사용하고, 첨가 원소 X 의 원자수비  $\text{Ta}/(\text{Sn}+\text{Zn}+\text{Ta})$  가 0.0001 이 되도록  $\text{SnO}_2$  분,  $\text{ZnO}$  분 및  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  분을 조합한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 비교예 1 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1 과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 99.4 %, 비저항값은 190  $\Omega \cdot \text{cm}$  로, 상대 밀도 95 % 이상의 특성은 달성할 수 있었지만, 비저항값 1  $\Omega \cdot \text{cm}$  이하의 특성은 달성할 수 없는 것이 확인되었다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2 에 나타낸다.
- [0110] [비교예 2]
- [0111] 상기 첨가 원소 X 로서  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  분을 사용하고, 첨가 원소 X 의 원자수비  $\text{Ta}/(\text{Sn}+\text{Zn}+\text{Ta})$  가 0.00009 가 되도록  $\text{SnO}_2$  분,  $\text{ZnO}$  분 및  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  분을 조합한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 비교예 2 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1 과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 99.3 %, 비저항값은 1600  $\Omega \cdot \text{cm}$  로, 상대 밀도 95 % 이상의 특성은 달성할 수 있었지만, 비저항값 1  $\Omega \cdot \text{cm}$  이하의 특성은 달성할 수 없는 것이 확인되었다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2 에 나타낸다.
- [0112] [비교예 3]
- [0113] 상기 첨가 원소 X 를 배합하지 않은 원료 분말이 적용된 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 비교예 3 에

관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1 과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 99.3 %, 비저항값은 1000  $\Omega \cdot \text{cm}$  로, 상대 밀도 95 % 이상의 특성은 달성할 수 있었지만, 비저항값 1  $\Omega \cdot \text{cm}$  이하의 특성은 달성할 수 없는 것이 확인되었다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2 에 나타낸다.

[비교예 4]

상기 첨가 원소 X 를 배합하지 않은 원료 분말이 적용되고, 또한, 700  $^{\circ}\text{C}$  이후의 승온 속도를 0.4  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  으로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 비교예 4 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1 과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 98.0 %, 비저항값은 1100  $\Omega \cdot \text{cm}$  로, 상대 밀도 95 % 이상의 특성은 달성할 수 있었지만, 비저항값 1  $\Omega \cdot \text{cm}$  이하의 특성은 달성할 수 없는 것이 확인되었다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2 에 나타낸다.

[비교예 5]

상기 첨가 원소 X 를 배합하지 않은 원료 분말이 적용되고, 또한, 700  $^{\circ}\text{C}$  이후의 승온 속도를 0.8  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  으로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 비교예 5 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1 과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 98.9 %, 비저항값은 1160  $\Omega \cdot \text{cm}$  로, 상대 밀도 95 % 이상의 특성은 달성할 수 있었지만, 비저항값 1  $\Omega \cdot \text{cm}$  이하의 특성은 달성할 수 없는 것이 확인되었다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2 에 나타낸다.

[비교예 6]

상기 첨가 원소 X 를 배합하지 않은 원료 분말이 적용되고, 또한, 산소 농도를 99.0 체적% 로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 비교예 6 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1 과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 98.9 %, 비저항값은 1160  $\Omega \cdot \text{cm}$  로, 상대 밀도 95 % 이상의 특성은 달성할 수 있었지만, 비저항값 1  $\Omega \cdot \text{cm}$  이하의 특성은 달성할 수 없는 것이 확인되었다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2 에 나타낸다.

[비교예 7]

상기 첨가 원소 X 를 배합하지 않은 원료 분말이 적용되고, 또한, 소결 온도를 1300  $^{\circ}\text{C}$  로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 비교예 7 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1 과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 98.1 %, 비저항값은 1500  $\Omega \cdot \text{cm}$  로, 상대 밀도 95 % 이상의 특성은 달성할 수 있었지만, 비저항값 1  $\Omega \cdot \text{cm}$  이하의 특성은 달성할 수 없는 것이 확인되었다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2 에 나타낸다.

[비교예 8]

상기 첨가 원소 X 를 배합하지 않은 원료 분말이 적용되고, 또한, 소결 온도를 1460  $^{\circ}\text{C}$  로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 비교예 8 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1 과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 99.2 %, 비저항값은 1200  $\Omega \cdot \text{cm}$  로, 상대 밀도 95 % 이상의 특성은 달성할 수 있었지만, 비저항값 1  $\Omega \cdot \text{cm}$  이하의 특성은 달성할 수 없는 것이 확인되었다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2 에 나타낸다.

[비교예 9]

Sn 과 Zn 의 원자수비 Sn/(Sn+Zn) 이 0.7 이 되는 비율로 SnO<sub>2</sub> 분과 ZnO 분을 조합하고, 상기 첨가 원소 X 를 배합하지 않은 원료 분말이 적용된 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 비교예 9 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1 과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 94.5 %, 비저항값은 10000  $\Omega \cdot \text{cm}$  로, 상대 밀도 95 % 이상 또한 비저항값 1  $\Omega \cdot \text{cm}$  이하의 특성은 달성할 수 없는 것이 확인되었다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2 에 나타낸다.

[비교예 10]

Sn 과 Zn 의 원자수비 Sn/(Sn+Zn) 이 0.95 가 되는 비율로 SnO<sub>2</sub> 분과 ZnO 분을 조합하고, 상기 첨가 원소 X 를 배합하지 않은 원료 분말이 적용된 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 비교예 10 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1 과 동일한 방법으로 측정한 결

과, 상대 밀도는 88.3 %, 비저항값은 10000  $\Omega \cdot \text{cm}$  로, 상대 밀도 95 % 이상 또한 비저항값 1  $\Omega \cdot \text{cm}$  이하의 특성은 달성할 수 없는 것이 확인되었다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2 에 나타낸다.

[0128] [비교예 11]

[0129] 상기 첨가 원소 X 를 배합하지 않은 원료 분말이 적용되고, 또한, 700  $^{\circ}\text{C}$  이후의 승온 속도를 0.38  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  으로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 비교예 11 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1 과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 93.0 %, 비저항값은 1400  $\Omega \cdot \text{cm}$  로, 상대 밀도 95 % 이상 또한 비저항값 1  $\Omega \cdot \text{cm}$  이하의 특성은 달성할 수 없는 것이 확인되었다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2 에 나타낸다.

[0130] [비교예 12]

[0131] 상기 첨가 원소 X 를 배합하지 않은 원료 분말이 적용되고, 또한, 700  $^{\circ}\text{C}$  이후의 승온 속도를 1.0  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  으로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 비교예 12 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1 과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 93.8 %, 비저항값은 1500  $\Omega \cdot \text{cm}$  로, 상대 밀도 95 % 이상 또한 비저항값 1  $\Omega \cdot \text{cm}$  이하의 특성은 달성할 수 없는 것이 확인되었다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2 에 나타낸다.

[0132] [비교예 13]

[0133] 상기 첨가 원소 X 를 배합하지 않은 원료 분말이 적용되고, 또한, 산소 농도를 68 체적% 로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 비교예 13 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1 과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 90.1 %, 비저항값은 10000  $\Omega \cdot \text{cm}$  로, 상대 밀도 95 % 이상 또한 비저항값 1  $\Omega \cdot \text{cm}$  이하의 특성은 달성할 수 없는 것이 확인되었다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2 에 나타낸다.

[0134] [비교예 14]

[0135] 상기 첨가 원소 X 를 배합하지 않은 원료 분말이 적용되고, 또한, 소결 온도를 1250  $^{\circ}\text{C}$  로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 비교예 14 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1 과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 85.0 %, 비저항값은 10000  $\Omega \cdot \text{cm}$  로, 상대 밀도 95 % 이상 또한 비저항값 1  $\Omega \cdot \text{cm}$  이하의 특성은 달성할 수 없는 것이 확인되었다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2 에 나타낸다.

[0136] [비교예 15]

[0137] 상기 첨가 원소 X 를 배합하지 않은 원료 분말이 적용되고, 또한, 소결 온도를 1490  $^{\circ}\text{C}$  로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 비교예 15 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하였다. 이 가공체의 상대 밀도와 비저항값을 실시예 1 과 동일한 방법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 94.1 %, 비저항값은 1800  $\Omega \cdot \text{cm}$  로, 상대 밀도 95 % 이상 또한 비저항값 1  $\Omega \cdot \text{cm}$  이하의 특성은 달성할 수 없는 것이 확인되었다. 이 조건과 결과를 표 1-1, 표 1-2 에 나타낸다.

[0138] [표 1-1]

	Sn/(Sn+Zn)	첨가 원소 X	X/(Sn+Zn+X)
실시예 1	0.8	Ta	0.01
실시예 2	0.8	Nb	0.01
실시예 3	0.8	W	0.01
실시예 4	0.8	Mo	0.01
실시예 5	0.8	Ta	0.1
실시예 6	0.8	Ta	0.001
실시예 7	0.9	Ta	0.05
실시예 8	0.75	Ta	0.05
실시예 9	0.8	Ta	0.01
실시예 10	0.8	Ta	0.01
실시예 11	0.8	Ta	0.01
실시예 12	0.8	Ta	0.01
실시예 13	0.8	Ta	0.01
실시예 14	0.8	Ta	0.01
실시예 15	0.8	Ta	0.01
실시예 16	0.8	Ta	0.01
비교예 1	0.8	Ta	0.0001
비교예 2	0.8	Ta	0.00009
비교예 3	0.8	-	-
비교예 4	0.8	-	-
비교예 5	0.8	-	-
비교예 6	0.8	-	-
비교예 7	0.8	-	-
비교예 8	0.8	-	-
비교예 9	0.7	-	-
비교예 10	0.95	-	-
비교예 11	0.8	-	-
비교예 12	0.8	-	-
비교예 13	0.8	-	-
비교예 14	0.8	-	-
비교예 15	0.8	-	-

[0139]



[0140] [표 1-2]

	승온 속도 (°C/min)	산소 (체적%)	소결 온도 (°C)	유지 시간 (hr)	상대 밀도 (%)	비저항값 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
실시예 1	0.5	80	1400	15	99.5	0.03
실시예 2	0.5	80	1400	15	99.3	0.09
실시예 3	0.5	80	1400	15	99.0	0.11
실시예 4	0.5	80	1400	15	98.7	0.16
실시예 5	0.5	80	1400	15	98.5	0.1
실시예 6	0.5	80	1400	15	99.3	0.009
실시예 7	0.5	80	1400	15	99.0	0.7
실시예 8	0.5	80	1400	15	98.5	0.02
실시예 9	0.4	80	1400	15	97.0	0.35
실시예 10	0.8	80	1400	15	95.9	0.62
실시예 11	0.5	70	1400	15	95.8	0.83
실시예 12	0.5	99	1400	15	99.5	0.03
실시예 13	0.5	80	1300	15	95.4	0.34
실시예 14	0.5	80	1460	15	97.2	0.22
실시예 15	0.5	80	1400	10	96.0	0.18
실시예 16	0.5	80	1400	30	99.5	0.03
비교예 1	0.5	80	1400	15	99.4	190
비교예 2	0.5	80	1400	15	99.3	1600
비교예 3	0.5	80	1400	15	99.3	1000
비교예 4	0.4	80	1400	15	98.0	1100
비교예 5	0.8	80	1400	15	98.9	1160
비교예 6	0.5	99	1400	15	98.9	1160
비교예 7	0.5	80	1300	15	98.1	1500
비교예 8	0.5	80	1460	15	99.2	1200
비교예 9	0.5	80	1400	15	94.5	10000
비교예 10	0.5	80	1400	15	88.3	10000
비교예 11	0.38	80	1400	15	93.0	1400
비교예 12	1.0	80	1400	15	93.8	1500
비교예 13	0.5	68	1400	15	90.1	10000
비교예 14	0.5	80	1250	15	85.0	10000
비교예 15	0.5	80	1490	15	94.1	1800

[0141]

[0142] [실시예 17]

[0143] 첨가 원소 M 으로서, 평균 입경이 1  $\mu\text{m}$  이하인 게르마늄의 산화물 분말을, 첨가 원소 M 의 원자비  $\text{Ge}/(\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Ge})$  가 0.01 이 되도록 한 것 이외에는, 실시예 5 와 동일하게 하여, 실시예 17 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하였다.

[0144] 이 가공체의 밀도를 아르키메데스법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 99.3 % (실시예 5 의 상대 밀도는 98.5 %) 이고, 산화물 소결체의 비저항은 0.07  $\Omega \cdot \text{cm}$  (실시예 5 의 비저항은 0.1  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) 로, 실시예 5 에 비해 상대 밀도와 비저항이 보다 개선되어 있는 것이 확인되었다. 이 조건과 결과를 표 2-1, 표 2-2 에 나타낸다.

[0145] [실시예 18 ~ 22]

[0146] 첨가 원소 M 을 세륨 (실시예 18), 규소 (실시예 19), 비스무트 (실시예 20), 인듐 (실시예 21), 갈륨 (실시예 22) 으로 한 것 이외에는, 실시예 17 과 동일하게 하여, 실시예 18 ~ 22 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하였다.

[0147] 이들 가공체의 밀도를 아르키메데스법으로 측정하였다.

[0148] 각 상대 밀도와 비저항은, 각각 99.2 %, 0.08  $\Omega \cdot \text{cm}$  (실시예 18), 99.2 %, 0.2  $\Omega \cdot \text{cm}$  (실시예 19), 99.4 %, 0.6  $\Omega \cdot \text{cm}$  (실시예 20), 99.0 %, 0.3  $\Omega \cdot \text{cm}$  (실시예 21), 99.1 %, 0.4  $\Omega \cdot \text{cm}$  (실시예 22) 로, 실시예 5 (상대 밀도가 98.5 %) 에 비해 상대 밀도가 보다 개선되어 있는 것이 확인되었다. 이들 조건과 결과를 표 2-1, 표 2-2 에 나타낸다.

[0149] [실시예 23]

[0150] 첨가 원소 M 의 원자비  $Ge/(Sn+Zn+Ge)$  가 0.0001 이 되도록 한 것 이외에는, 실시예 17 과 동일하게 하여, 실시예 23 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하였다.

[0151] 이 가공체의 밀도를 아르키메데스법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 98.9 %, 산화물 소결체의 비저항은  $0.09 \Omega \cdot cm$  로, 실시예 5 (상대 밀도가 98.5 %, 비저항이  $0.1 \Omega \cdot cm$ ) 에 비해 상대 밀도와 비저항이 보다 개선되어 있는 것이 확인되었다. 이 조건과 결과를 표 2-1, 표 2-2 에 나타낸다.

[0152] [실시예 24]

[0153] 첨가 원소 M 의 원자비  $Ge/(Sn+Zn+Ge)$  가 0.04 가 되도록 한 것 이외에는, 실시예 17 과 동일하게 하여, 실시예 24 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하였다.

[0154] 이 가공체의 밀도를 아르키메데스법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 99.4 %, 산화물 소결체의 비저항은  $0.14 \Omega \cdot cm$  로, 실시예 5 (상대 밀도가 98.5 %) 에 비해 상대 밀도가 보다 개선되어 있는 것이 확인되었다. 이 조건과 결과를 표 2-1, 표 2-2 에 나타낸다.

[0155] [실시예 25]

[0156] 첨가 원소 M 으로서, 평균 입경이  $1 \mu m$  이하인 게르마늄의 산화물 분말을, 첨가 원소 M 의 원자비  $Ge/(Sn+Zn+Ge)$  가 0.01 이 되도록 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 25 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하였다.

[0157] 이 가공체의 밀도를 아르키메데스법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 99.5 % 이고, 산화물 소결체의 비저항은  $0.06 \Omega \cdot cm$  였다. 이 조건과 결과를 표 2-1, 표 2-2 에 나타낸다.

[0158] [표 2-1]

	Sn/(Sn+Zn)	첨가 원소 X	X/(Sn+Zn+X)	첨가 원소 M	M/(Sn+Zn+M)
실시예 17	0.8	Ta	0.1	Ge	0.01
실시예 18	0.8	Ta	0.1	Ce	0.01
실시예 19	0.8	Ta	0.1	Si	0.01
실시예 20	0.8	Ta	0.1	Bi	0.01
실시예 21	0.8	Ta	0.1	In	0.01
실시예 22	0.8	Ta	0.1	Ga	0.01
실시예 23	0.8	Ta	0.1	Ge	0.0001
실시예 24	0.8	Ta	0.1	Ge	0.04
실시예 25	0.8	Ta	0.01	Ge	0.01

[0159]

[0160] [표 2-2]

	승온 속도 ( $^{\circ}C/min$ )	산소 (체적%)	소결 온도 ( $^{\circ}C$ )	유지 시간 (hr)	상대 밀도 (%)	비저항값 ( $\Omega \cdot cm$ )
실시예 17	0.5	80	1400	15	99.3	0.07
실시예 18	0.5	80	1400	15	99.2	0.08
실시예 19	0.5	80	1400	15	99.2	0.2
실시예 20	0.5	80	1400	15	99.4	0.6
실시예 21	0.5	80	1400	15	99.0	0.3
실시예 22	0.5	80	1400	15	99.1	0.4
실시예 23	0.5	80	1400	15	98.9	0.09
실시예 24	0.5	80	1400	15	99.4	0.14
실시예 25	0.5	80	1400	15	99.5	0.06

[0161]

[0162] 산업상 이용가능성

[0163] 본 발명에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체는, 기계적 강도에 더하여 고밀도이고 또한 저저항과 같은 특성을 구비하고 있기 때문에, 태양 전지나 터치 패널 등의 투명 전극을 형성하기 위한 스퍼터링 타겟으로서 이용되는 산업상 이용가능성을 가지고 있다.