

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6677095号
(P6677095)

(45) 発行日 令和2年4月8日 (2020. 4. 8)

(24) 登録日 令和2年3月17日 (2020. 3. 17)

(51) Int. Cl.

F I

C O 4 B 35/457 (2006. 01)

C O 4 B 35/457

C 2 3 C 14/34 (2006. 01)

C 2 3 C 14/34 A

請求項の数 4 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2016-122320 (P2016-122320)	(73) 特許権者	000183303
(22) 出願日	平成28年6月21日 (2016. 6. 21)		住友金属鉱山株式会社
(65) 公開番号	特開2017-145185 (P2017-145185A)		東京都港区新橋5丁目11番3号
(43) 公開日	平成29年8月24日 (2017. 8. 24)	(74) 代理人	100095223
審査請求日	平成30年8月21日 (2018. 8. 21)		弁理士 上田 章三
(31) 優先権主張番号	特願2015-227722 (P2015-227722)	(74) 代理人	100085040
(32) 優先日	平成27年11月20日 (2015. 11. 20)		弁理士 小泉 雅裕
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	小沢 誠
			東京都青梅市末広町1丁目6番1号 住友
(31) 優先権主張番号	特願2016-25680 (P2016-25680)		金属鉱山株式会社 青梅事業所内
(32) 優先日	平成28年2月15日 (2016. 2. 15)	(72) 発明者	五十嵐 茂
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		東京都青梅市末広町1丁目6番1号 住友
			金属鉱山株式会社 青梅事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Sn-Zn-O系酸化物焼結体とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ZnおよびSnを主成分とするSn-Zn-O系酸化物焼結体において、
Snを、原子数比 $Sn / (Sn + Zn)$ として0.1以上0.9以下の割合で含有し、
Ge、BiおよびCeから選ばれた少なくとも1種を第1添加元素Mとし、かつ、Nb
、Ta、WおよびMoから選ばれた少なくとも1種を第2添加元素Xとした場合、
第1添加元素Mを、全金属元素の総量に対する原子数比 $M / (Sn + Zn + M + X)$ と
して0.0001以上0.04以下の割合で含有し、
第2添加元素Xを、全金属元素の総量に対する原子数比 $X / (Sn + Zn + M + X)$ と
して0.0001以上0.1以下の割合で含有すると共に、
相対密度が90%以上かつ比抵抗が $1 \cdot cm$ 以下であることを特徴とするSn-Zn
-O系酸化物焼結体。

【請求項2】

CuK 線を使用したX線回折によるZnO相における(101)面のX線回折ピーク
位置が $36.25^\circ \sim 36.31^\circ$ 、および、 Zn_2SnO_4 相における(311)面のX
線回折ピーク位置が $34.32^\circ \sim 34.42^\circ$ であることを特徴とする請求項1に記載
のSn-Zn-O系酸化物焼結体。

【請求項3】

CuK 線を使用したX線回折による Zn_2SnO_4 相における(311)面のX線回折
ピーク位置が $34.32^\circ \sim 34.42^\circ$ 、および、 SnO_2 相における(101)面の

X線回折ピーク位置が $33.86^\circ \sim 33.91^\circ$ であることを特徴とする請求項1に記載のSn-Zn-O系酸化物焼結体。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載のSn-Zn-O系酸化物焼結体の製造方法において、ZnO粉末とSnO₂粉末、Ge、BiおよびCeから選ばれた少なくとも1種の第1添加元素Mを含有する酸化物粉末、Nb、Ta、WおよびMoから選ばれた少なくとも1種の第2添加元素Xを含有する酸化物粉末を、純水、有機バインダー、分散剤と混合して得られるスラリーを乾燥しかつ造粒して造粒粉末を製造する造粒粉末製造工程と、

上記造粒粉末を加圧成形して成形体を得る成形体製造工程と、

焼成炉内の酸素濃度が70体積%以上の雰囲気において、1200以上1450以下かつ10時間以上30時間以内の条件で上記成形体を焼成して焼結体を得る焼結体製造工程、

を具備することを特徴とするSn-Zn-O系酸化物焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、太陽電池、液晶表面素子、タッチパネル等に適用される透明導電膜を直流スパッタリング、高周波スパッタリングといったスパッタリング法で製造する際にスパッタリングターゲットとして使用されるSn-Zn-O系酸化物焼結体に係り、特に、焼結体の加工中における破損、および、スパッタリング成膜中におけるスパッタリングターゲットの破損やクラックの発生等を抑制できると共に、高密度で低抵抗のSn-Zn-O系酸化物焼結体とその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

高い導電性と可視光領域での高い透過率とを有する透明導電膜は、太陽電池、液晶表示素子、有機エレクトロルミネッセンスおよび無機エレクトロルミネッセンス等の表面素子や、タッチパネル用電極等に利用される他、自動車窓や建築用の熱線反射膜、帯電防止膜、冷凍ショーケース等の各種の防曇用透明発熱体としても利用されている。

【0003】

透明導電膜としては、アンチモンやフッ素をドーパントとして含む酸化錫(SnO₂)、アルミニウムやガリウムをドーパントとして含む酸化亜鉛(ZnO)、および、錫をドーパントとして含む酸化インジウム(In₂O₃)等が知られている。特に、錫をドーパントとして含む酸化インジウム(In₂O₃)膜、すなわち、In-Sn-O系の膜はITO(Indium tin oxide)膜と称され、低抵抗の膜が容易に得られることから広く用いられている。

【0004】

上記透明導電膜の製造方法としては、直流スパッタリング、高周波スパッタリングといったスパッタリング法が良く用いられている。スパッタリング法は、蒸気圧の低い材料の成膜や精密な膜厚制御を必要とする際に有効な手法であり、操作が非常に簡便であるため、工業的に広範に利用されている。

【0005】

このスパッタリング法は、薄膜の原料としてスパッタリングターゲットを用いる。スパッタリングターゲットは、成膜したい薄膜を構成している金属元素を含む固体であり、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物等の焼結体や、場合によっては単結晶が使用される。スパッタリング法では、一般にその内部に基板とスパッタリングターゲットを配置できるようになった真空チャンバーを有する装置を用い、基板とスパッタリングターゲットを配置した後、真空チャンバーを高真空にし、その後アルゴン等の希ガスを導入し、真空チャンバー内を約10Pa以下のガス圧とする。そして、基板を陽極とし、スパッタリングターゲットを陰極とし、両者の間にグロー放電を起こしてアルゴンプラズマを発生させ、プラズマ中のアルゴン陽イオンを陰極のスパッタリングターゲットに衝突させ、これ

10

20

30

40

50

によってはじきとばされるターゲットの成分粒子を基板上に堆積させて膜を形成するものである。

【0006】

そして、上記透明導電膜を製造するため、従来、ITO等の酸化インジウム系の材料が広範囲に用いられている。しかし、インジウム金属は、地球上で希少金属であることと毒性を有しているため環境や人体に対し悪影響が懸念されており、非インジウム系の材料が求められている。

【0007】

上記非インジウム系の材料としては、上述したようにアルミニウムやガリウムをドーパントとして含む酸化亜鉛(ZnO)系材料、および、アンチモンやフッ素をドーパントとして含む酸化錫(SnO_2)系材料が知られている。そして、上記酸化亜鉛(ZnO)系材料の透明導電膜はスパッタリング法で工業的に製造されているが、耐薬品性(耐アルカリ性、耐酸性)に乏しい等の欠点を有する。他方、酸化錫(SnO_2)系材料の透明導電膜は耐薬品性に優れているものの、高密度で耐久性のある酸化錫系焼結体ターゲットを製造し難いため、上記透明導電膜をスパッタリング法で製造することに困難が伴う欠点を有していた。

【0008】

そこで、これ等の欠点を改善する材料として、酸化亜鉛と酸化錫を主成分とする焼結体が提案されている。例えば、特許文献1には、 SnO_2 相と Zn_2SnO_4 相とからなり、当該 Zn_2SnO_4 相の平均結晶粒径が $1 \sim 10 \mu m$ の範囲である焼結体が記載されている。

【0009】

また、特許文献2には、平均結晶粒径が $4.5 \mu m$ 以下で、CuK α 線を使用したX線回折による Zn_2SnO_4 相における(222)面、(400)面の積分強度を $I_{(222)}$ 、 $I_{(400)}$ としたとき、 $I_{(222)}/[I_{(222)}+I_{(400)}]$ で表される配向度が標準(0.44)よりも大きい0.52以上とした焼結体が記載されている。更に、特許文献2には、上記特性を備えた焼結体を製造する方法として、当該焼結体製造工程を、焼成炉内に酸素を含む雰囲気中において800～1400の条件で成形体を焼成する工程と、最高焼成温度での保持が終了してから焼成炉内をArガス等の不活性雰囲気にして冷却する工程とで構成する方法も記載されている。

【0010】

しかし、これ等の方法では、ZnおよびSnを主成分とするSn-Zn-O系酸化物焼結体において、機械的強度に耐える焼結体強度は得られるものの、十分な密度や導電性を得ることが難しく、量産現場でのスパッタリング成膜に必要とされる特性としては満足いくものではなかった。すなわち、常圧焼結法において、焼結体の高密度化や導電性という点に至っては課題が残っている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2010-037161号公報(請求項13、請求項14参照)

【特許文献2】特開2013-036073号公報(請求項1、請求項3参照)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明はこのような要請に着目してなされたもので、ZnおよびSnを主成分とし、機械的強度に加え、高密度で低抵抗のSn-Zn-O系酸化物焼結体とその製造方法を提供することを課題とする。

【0013】

ZnおよびSnを主成分とするSn-Zn-O系酸化物焼結体は、高密度かつ低抵抗といった両特性を備えることが困難な材料で、組成を変化させても高密度かつ導電性に優れ

10

20

30

40

50

た酸化物焼結体を作製することは困難である。焼結体密度において、配合比により多少の密度の上下はあるものの、導電性については、 $1 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ 以上と非常に高い比抵抗値を示し導電性に乏しい。

【0014】

ZnおよびSnを主成分とするSn-Zn-O系酸化物焼結体の作製においては、1100あたりから Zn_2SnO_4 という化合物が生成し始め、1450近辺からZnの揮発が著しくなる。Sn-Zn-O系酸化物焼結体の密度を上げるために高温で焼成するとZnの揮発が進むため、粒界拡散や粒同士の結合が弱まり、高密度の酸化物焼結体を得ることができない。

【0015】

一方、導電性については、 Zn_2SnO_4 、ZnO、 SnO_2 が導電性に乏しい物質であることから、配合比を調整して化合物相やZnO、 SnO_2 の量を調整したとしても、導電性を大幅に改善することはできない。その結果、ZnおよびSnを主成分とするSn-Zn-O系酸化物焼結体は、量産現場でのスパッタリング成膜に必要とされる特性である焼結体の高密度および高導電性を得ることができない。

【0016】

すなわち、本発明の課題とするところは、Znの揮発を抑制しつつ、粒界拡散を促進させ、粒同士の結合を強めた酸化物焼結体に、導電性を改善するための手段を施すことで、上述したように緻密で導電性に優れたZnおよびSnを主成分とするSn-Zn-O系酸化物焼結体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0017】

そこで、上記課題を解決するため、本発明者等は、焼結体の密度と導電性の両特性を両立する製造条件を探索すると共に、 Zn_2SnO_4 という化合物生成を開始する1100からZnの揮発が顕著になる1450の温度領域で、高密度および高導電性に優れたZnおよびSnを主成分とするSn-Zn-O系酸化物焼結体の製造方法について検討を行った。

【0018】

その結果、Snを原子数比 $\text{Sn} / (\text{Sn} + \text{Zn})$ として0.1以上0.9以下の割合で含有する条件の下、Ge、BiおよびCeから選ばれる少なくとも1種（すなわち第1添加元素M）をドーパントとして添加することで、相対密度が90%の酸化物焼結体を得ることができた。しかし、密度は向上したものの、導電性は改善されなかったため、導電性改善のため、更に、Nb、Ta、W、Moのいずれかの添加元素（すなわち第2添加元素X）を加えることで、高密度を維持したまま導電性に優れた酸化物焼結体の製造が可能となった。尚、Snが原子数比 $\text{Sn} / (\text{Sn} + \text{Zn})$ として0.1以上0.33以下の割合で含まれる場合、ウルツ鉱型結晶構造のZnO相とスピネル型結晶構造の Zn_2SnO_4 相が主成分となり、Snが原子数比 $\text{Sn} / (\text{Sn} + \text{Zn})$ として0.33を超え0.9以下の割合で含まれる場合、スピネル型結晶構造の Zn_2SnO_4 相とルチル型結晶構造の SnO_2 相が主成分となる。また、適正な量の第1添加元素Mと第2添加元素Xが添加された場合、これ等第1添加元素Mと第2添加元素Xは、ZnO相中のZn、 Zn_2SnO_4 相中のZnまたはSn、 SnO_2 相中のSnと置換して固溶するため、ウルツ鉱型結晶構造のZnO相、スピネル型結晶構造の Zn_2SnO_4 相、および、ルチル型結晶構造の SnO_2 相以外の化合物相は形成されない。本発明はこのような技術的発見により完成されたものである。

【0019】

すなわち、本発明に係る第1の発明は、

ZnおよびSnを主成分とするSn-Zn-O系酸化物焼結体において、

Snを、原子数比 $\text{Sn} / (\text{Sn} + \text{Zn})$ として0.1以上0.9以下の割合で含有し、

Ge、BiおよびCeから選ばれた少なくとも1種を第1添加元素Mとし、かつ、Nb

、Ta、WおよびMoから選ばれた少なくとも1種を第2添加元素Xとした場合、

10

20

30

40

50

第1添加元素Mを、全金属元素の総量に対する原子数比 $M / (S_n + Z_n + M + X)$ として0.0001以上0.04以下の割合で含有し、

第2添加元素Xを、全金属元素の総量に対する原子数比 $X / (S_n + Z_n + M + X)$ として0.0001以上0.1以下の割合で含有すると共に、

相対密度が90%以上かつ比抵抗が $1 \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする。

【0020】

また、本発明に係る第2の発明は、

第1の発明に記載の $S_n - Z_n - O$ 系酸化物焼結体において、

CuK 線を使用したX線回折による Z_nO 相における(101)面のX線回折ピーク位置が $36.25^\circ \sim 36.31^\circ$ 、および、 $Z_n_2S_nO_4$ 相における(311)面のX線回折ピーク位置が $34.32^\circ \sim 34.42^\circ$ であることを特徴とし、

第3の発明は、

第1の発明に記載の $S_n - Z_n - O$ 系酸化物焼結体において、

CuK 線を使用したX線回折による $Z_n_2S_nO_4$ 相における(311)面のX線回折ピーク位置が $34.32^\circ \sim 34.42^\circ$ 、および、 S_nO_2 相における(101)面のX線回折ピーク位置が $33.86^\circ \sim 33.91^\circ$ であることを特徴とするものである。

【0021】

次に、本発明に係る第4の発明は、

第1の発明～第3の発明のいずれかに記載の $S_n - Z_n - O$ 系酸化物焼結体の製造方法において、

Z_nO 粉末と S_nO_2 粉末、 Ge 、 Bi および Ce から選ばれた少なくとも1種の第1添加元素Mを含有する酸化物粉末、 Nb 、 Ta 、 W および Mo から選ばれた少なくとも1種の第2添加元素Xを含有する酸化物粉末を、純水、有機バインダー、分散剤と混合して得られるスラリーを乾燥しかつ造粒して造粒粉末を製造する造粒粉末製造工程と、

上記造粒粉末を加圧成形して成形体を得る成形体製造工程と、

焼成炉内の酸素濃度が70体積%以上の雰囲気において、 1200 以上 1450 以下かつ10時間以上30時間以内の条件で上記成形体を焼成して焼結体を得る焼結体製造工程、

を具備することを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0022】

本発明に係る $S_n - Z_n - O$ 系酸化物焼結体においては、 S_n を原子数比 $S_n / (S_n + Z_n)$ として0.1以上0.9以下の割合で含有する条件を満たせば、どのような配合比でも、常圧焼結法により量産性に優れた高密度かつ低抵抗の $S_n - Z_n - O$ 系酸化物焼結体を得ることが可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0024】

まず、 S_n を原子数比 $S_n / (S_n + Z_n)$ として0.1以上0.9以下の割合で含み、 Ge 、 Bi および Ce から選ばれた少なくとも1種の第1添加元素Mを全金属元素の総量に対する原子数比 $M / (S_n + Z_n + M + X)$ として0.0001以上0.04以下の割合で含み、かつ、 Nb 、 Ta 、 W および Mo から選ばれた少なくとも1種の第2添加元素Xを全金属元素の総量に対する原子数比 $X / (S_n + Z_n + M + X)$ として0.0001以上0.1以下の割合で含有する原料粉末を調製し、該原料粉末を造粒して得た造粒粉末を成形して成形体を製造すると共に、酸素濃度が70体積%以上の焼成炉内雰囲気において、 1200 以上 1450 以下かつ10時間以上30時間以内の条件で上記成形体を焼成することにより、相対密度が90%以上でかつ比抵抗が $1 \cdot \text{cm}$ 以下である本発明に係る $S_n - Z_n - O$ 系酸化物焼結体を製造することが可能となる。

【0025】

以下、本発明に係る $Sn - Zn - O$ 系酸化物焼結体の製造方法について説明する。

【0026】

[添加元素]

Sn を原子数比 $Sn / (Sn + Zn)$ として 0.1 以上 0.9 以下の割合で含有する条件の下、第 1 添加元素 M および第 2 添加元素 X を要件としているのは、第 1 添加元素 M だけの場合、密度は向上するものの低抵抗の特性を得られない。他方、第 2 添加元素 X だけの場合は、低抵抗になるものの高密度が得られない。

【0027】

すなわち、第 1 添加元素 M および第 2 添加元素 X を加えることで、高密度かつ低抵抗の $Sn - Zn - O$ 系酸化物焼結体を得ることが可能となる。

10

【0028】

(第 1 添加元素 M)

酸化物焼結体の緻密化には、 Ge 、 Bi および Ce から選ばれた少なくとも 1 種の第 1 添加元素 M を添加することで、高密度化の効果を得ることが可能となる。上記第 1 添加元素 M が、粒界拡散を促進し、粒同士のネック成長を手助けして、粒同士の結合を強固とし、緻密化に寄与していると思われる。ここで、第 1 添加元素を M とし、第 1 添加元素 M の全金属元素の総量に対する原子数比 $M / (Sn + Zn + M + X)$ を 0.0001 以上 0.04 以下としているのは、上記原子数比 $M / (Sn + Zn + M + X)$ が 0.0001 未満の場合、高密度化の効果が表れないからである (比較例 9 参照)。一方、上記原子数比 $M / (Sn + Zn + M + X)$ が 0.04 を超えた場合、後述する第 2 添加元素 X を添加しても酸化物焼結体の導電性は高まらない (比較例 10 参照)。更に、別の化合物、例えば、 $Zn_2Ge_3O_8$ 、 $ZnTa_2O_6$ 等の化合物を生成する等、成膜した際に所望とする膜特性が得られなくなる。

20

【0029】

このように第 1 添加元素 M を加えただけでは、酸化物焼結体の密度は向上するものの、導電性は改善されない。

【0030】

(第 2 添加元素)

Sn を原子数比 $Sn / (Sn + Zn)$ として 0.1 以上 0.9 以下の割合で含有する条件の下、上記第 1 添加元素 M を加えた $Sn - Zn - O$ 系酸化物焼結体は上述したように密度は向上するものの導電性に課題が残る。

30

【0031】

そこで、 Nb 、 Ta 、 W および Mo から選ばれた少なくとも 1 種の第 2 添加元素 X を添加する。第 2 添加元素 X の添加により酸化物焼結体の高密度を維持したまま、導電性が改善される。尚、第 2 添加元素 X は、 Nb 、 Ta 、 W 、 Mo 等 5 価以上の元素である。

【0032】

添加する量は、第 2 添加元素 X の全金属元素の総量に対する原子数比 $X / (Sn + Zn + M + X)$ を 0.0001 以上 0.1 以下にすることを要する。上記原子数比 $X / (Sn + Zn + M + X)$ が 0.0001 未満の場合、導電性は高まらない (比較例 7 参照)。一方、上記原子数比 $X / (Sn + Zn + M + X)$ が 0.1 を超えた場合、別の化合物相、例えば、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 MoO_3 、 $ZnTa_2O_6$ 、 $ZnWO_4$ 、 $ZnMoO_4$ 等の化合物相を生成するため導電性を悪化させることになる (比較例 8 参照)。

40

【0033】

(X 線回折ピーク)

本発明に係る $Sn - Zn - O$ 系酸化物焼結体において、原子数比 $Sn / (Sn + Zn)$ が 0.1 以上 0.33 以下では、上述したようにウルツ鉱型結晶構造の ZnO 相とスピネル型結晶構造の Zn_2SnO_4 相が主成分となり、原子数比 $Sn / (Sn + Zn)$ が 0.33 を超え 0.9 以下ではスピネル型結晶構造の Zn_2SnO_4 相とルチル型結晶構造の SnO_2 相が主成分となる。また、適正な量の第 1 添加元素 M と第 2 添加元素 X は、 ZnO 相中の Zn 、 Zn_2SnO_4 相中の Zn または Sn 、 SnO_2 相中の Sn と置換して固溶する

50

ので、ウルツ鉱型結晶構造の ZnO 相、スピネル型結晶構造の Zn_2SnO_4 相、および、ルチル型結晶構造の SnO_2 相以外の別な化合物相は形成されない。

【0034】

結晶構造は、上記酸化物焼結体の一部を粉砕した粉末をX線回折分析し、得られた回折ピークを解析することで知ることができる。例えば、CuK α 線を用いたX線回折分析において、ウルツ鉱型 ZnO (101)面における標準の回折ピーク位置は、ICDDリファレンスコード00-036-1451によれば 36.253° である。スピネル型結晶構造の Zn_2SnO_4 (311)面における標準の回折ピーク位置は、ICDDリファレンスコード00-041-1470によれば 34.291° であり、ルチル型 SnO_2 (101)面における標準の回折ピーク位置は、ICDDリファレンスコード00-041-1445によれば 33.893° である。

10

【0035】

ところで、回折ピークの位置は、添加元素の種類、量、焼結温度、雰囲気、保持時間等の影響を受けて、結晶中における添加元素の置換位置、酸素欠損および内部応力等から、結晶構造が膨張、収縮または歪む等して変化する。

【0036】

そして、本発明に係る $Sn-Zn-O$ 系酸化物焼結体において、CuK α 線を用いたX線回折分析による ZnO (101)面の回折ピーク位置は、標準の回折ピーク位置 36.253° を含む $36.25^\circ \sim 36.31^\circ$ であることが好ましい。また、 Zn_2SnO_4 (311)面の上記回折ピーク位置は、標準の回折ピーク位置 34.291° よりも高角度側の $34.32^\circ \sim 34.42^\circ$ であることが好ましく、 SnO_2 (101)面の回折ピーク位置は、標準の回折ピーク位置 33.893° を含む $33.86^\circ \sim 33.91^\circ$ であることが好ましい。この範囲を外れると、 ZnO 、 Zn_2SnO_4 および SnO_2 結晶の膨張、収縮または歪が大きくなって、酸化物焼結体の割れ、焼結密度の低下、導電性の低下を引き起こす場合がある。

20

【0037】

このように、適正な量の第1添加元素Mと第2添加元素Xを添加することにより、高密度かつ導電性に優れた $Sn-Zn-O$ 系酸化物焼結体を得ることが可能となる。

【0038】

[成形体の焼成条件]

30

(炉内雰囲気)

焼結炉内における酸素濃度が70体積%以上の雰囲気中において、成形体を焼成することが好ましい。これは、 ZnO 、 SnO_2 や Zn_2SnO_4 化合物の拡散を促進させ、焼結性を向上させると共に導電性を向上させる効果があるためである。高温域では、 ZnO や Zn_2SnO_4 の揮発を抑制する効果もある。

【0039】

一方、焼結炉内における酸素濃度が70体積%未満の場合、 ZnO 、 SnO_2 や Zn_2SnO_4 化合物の拡散が衰退する。更に、高温域では、 Zn 成分の揮発が促進し緻密な焼結体を作製することができない(比較例3参照)。

【0040】

40

(焼結温度)

1200° 以上 1450° 以下とすることが好ましい。焼結温度が 1200° 未満の場合(比較例4参照)、温度が低過ぎて、 ZnO 、 SnO_2 、 Zn_2SnO_4 化合物における焼結の粒界拡散が進まない。一方、 1450° を超えた場合(比較例5参照)、粒界拡散が促進されて焼結は進むが、たとえ、酸素濃度が70体積%以上の炉内で焼成しても、 Zn 成分の揮発を抑制することができず、焼結体内部に空孔を大きく残してしまうことになる。

【0041】

(保持時間)

10時間以上30時間以内とすることが好ましい。10時間を下回ると、焼結が不完全

50

なため、歪や反りの大きい焼結体になると共に、粒界拡散が進まず、焼結が進まない。この結果、緻密な焼結体を作製することができない（比較例 6 参照）。一方、30 時間を上回る場合、特に時間の効果が得られないため、作業効率の悪化やコスト高の結果を招く。

【0042】

このような条件で得られた Zn および Sn を主成分とする Sn - Zn - O 系酸化物焼結体は導電性も改善されていることから、DC スパッタリングでの成膜が可能となる。また、特別な製造方法を用いていないため、円筒形ターゲットにも応用が可能である。

【実施例】

【0043】

以下、本発明の実施例について比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明に係る技術的範囲が下記実施例の記載内容に限定されることはなく、本発明に適合する範囲で変更を加えて実施することも当然のことながら可能である。

【0044】

【実施例 1】

平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の SnO_2 粉と、平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の ZnO 粉と、第 1 添加元素 M として平均粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の Bi_2O_3 粉、および、第 2 添加元素 X として平均粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の Ta_2O_5 粉を用意した。

【0045】

Sn と Zn の原子数比 $\text{Sn} / (\text{Sn} + \text{Zn})$ が 0.5 となるように SnO_2 粉と ZnO 粉を調合し、第 1 添加元素 M の原子数比 $\text{Bi} / (\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Bi} + \text{Ta})$ が 0.001、第 2 添加元素 X の原子数比 $\text{Ta} / (\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Bi} + \text{Ta})$ が 0.001 となるように、 Bi_2O_3 粉と Ta_2O_5 粉を調合した。

【0046】

そして、調合された原料粉末と純水、有機バインダー、分散剤を原料粉末濃度が 60 質量% となるように混合タンクにて混合した。

【0047】

次に、硬質 ZrO_2 ボールが投入されたビーズミル装置（アシザワ・ファインテック株式会社製、LMZ 型）を用いて、原料粉末の平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下となるまで湿式粉碎を行った後、10 時間以上混合攪拌してスラリーを得た。尚、原料粉末の平均粒径の測定にはレーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製、SALD-2200）を用いた。

【0048】

次に、得られたスラリーをスプレードライヤー装置（大川原化工機株式会社製、ODL-20 型）にて噴霧および乾燥し造粒粉を得た。

【0049】

次に、得られた造粒粉末をゴム型へ充填し、冷間静水圧プレスで 294 MPa ($3\text{ t}/\text{cm}^2$) の圧力をかけて成形し、得られた直径約 250 mm の成形体を常圧焼成炉に投入し、700 まで焼結炉内に空気（酸素濃度 21 体積%）を導入した。焼成炉内の温度が 700 になったことを確認した後、酸素濃度が 80 体積% となるように酸素を導入し、1400 まで昇温させ、かつ、1400 で 15 時間保持した。

【0050】

保持時間が終了した後は酸素導入を止め、冷却を行い、実施例 1 に係る Sn - Zn - O 系酸化物焼結体を得た。

【0051】

次に、実施例 1 に係る Sn - Zn - O 系酸化物焼結体を平面研削盤とグライディングセンターを用いて、直径 200 mm 、厚み 5 mm へ加工を施した。

【0052】

この加工体の密度をアルキメデス法で測定したところ、相対密度は 99.7% であった。また、比抵抗を 4 探針法で測定したところ、 $0.003\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

【0053】

次に、この加工体の一部を切断し、乳鉢粉碎により粉末にした。この粉末について Cu

10

20

30

40

50

K 線を使用したX線回折装置〔X'Pert-PRO (PANalytical社製)〕で分析した結果、スピネル型結晶構造の Zn_2SnO_4 相およびルチル型結晶構造の SnO_2 相の回折ピークのみが測定され、その他の別な化合物相の回折ピークは測定されなかった。 Zn_2SnO_4 (311)面の回折ピークは 34.39° であり、 SnO_2 (101)面の回折ピーク位置は 33.89° であり、適正な回折ピーク位置であることが確認された。

【0054】

この結果を表1に示す。

【0055】

〔実施例2〕

Sn と Zn の原子数比 $Sn / (Sn + Zn)$ が0.1となる割合で調合したこと以外は実施例1と同様にして、実施例2に係る $Sn - Zn - O$ 系酸化物焼結体を得た。実施例1と同様、粉末のX線回折分析をしたところ、ウルツ鉱型 ZnO 相およびスピネル型結晶構造の Zn_2SnO_4 相の回折ピークのみが測定され、その他の別な化合物相の回折ピークは測定されなかった。 ZnO (101)面の回折ピーク位置は 36.28° 、 Zn_2SnO_4 (311)面の回折ピーク位置は 34.34° であり、適正な回折ピーク位置であることが確認された。また、相対密度は93.0%であり、比抵抗値は $0.57 \cdot cm$ であった。この結果を表1に示す。

【0056】

〔実施例3〕

Sn と Zn の原子数比 $Sn / (Sn + Zn)$ が0.3となる割合で調合したこと以外は実施例1と同様にして、実施例3に係る $Sn - Zn - O$ 系酸化物焼結体を得た。実施例1と同様、粉末のX線回折分析をしたところ、ウルツ鉱型 ZnO 相およびスピネル型結晶構造の Zn_2SnO_4 相の回折ピークのみが測定され、その他の別な化合物相の回折ピークは測定されなかった。 ZnO (101)面の回折ピーク位置は 36.26° 、 Zn_2SnO_4 (311)面の回折ピーク位置は 34.41° であり、適正な回折ピーク位置であることが確認された。また、相対密度は94.2%であり、比抵抗値は $0.042 \cdot cm$ であった。この結果を表1に示す。

【0057】

〔実施例4〕

Sn と Zn の原子数比 $Sn / (Sn + Zn)$ が0.7となる割合で調合したこと以外は実施例1と同様にして、実施例4に係る $Sn - Zn - O$ 系酸化物焼結体を得た。実施例1と同様、粉末のX線回折分析をしたところ、スピネル型結晶構造の Zn_2SnO_4 相およびルチル型結晶構造の SnO_2 相の回折ピークのみが測定され、その他の別な化合物相の回折ピークは測定されなかった。 Zn_2SnO_4 (311)面の回折ピーク位置は 34.36° で、 SnO_2 (101)面の回折ピーク位置は 33.87° であり、適正な回折ピーク位置であることが確認された。また、相対密度は99.7%であり、比抵抗値は $0.006 \cdot cm$ であった。この結果を表1に示す。

【0058】

〔実施例5〕

Sn と Zn の原子数比 $Sn / (Sn + Zn)$ が0.9となる割合で調合したこと以外は実施例1と同様にして、実施例5に係る $Sn - Zn - O$ 系酸化物焼結体を得た。実施例1と同様、粉末のX線回折分析をしたところ、スピネル型結晶構造の Zn_2SnO_4 相およびルチル型結晶構造の SnO_2 相の回折ピークのみが測定され、その他の別な化合物相の回折ピークは測定されなかった。 Zn_2SnO_4 (311)面の回折ピーク位置は 34.40° で、 SnO_2 (101)面の回折ピーク位置は 33.90° であり、適正な回折ピーク位置であることが確認された。また、相対密度は92.7%であり、比抵抗値は $0.89 \cdot cm$ であった。この結果を表1に示す。

【0059】

〔実施例6〕

第2添加元素Xの原子数比 $Ta / (Sn + Zn + Bi + Ta)$ を0.0001の割合と

10

20

30

40

50

なるように調合したこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 6 に係る $\text{Sn} - \text{Zn} - \text{O}$ 系酸化物焼結体を得た。実施例 1 と同様、粉末の X 線回折分析をしたところ、スピネル型結晶構造の Zn_2SnO_4 相およびルチル型結晶構造の SnO_2 相の回折ピークのみが測定され、その他の別な化合物相の回折ピークは測定されなかった。 Zn_2SnO_4 (3 1 1) 面の回折ピーク位置は 34.33° で、 SnO_2 (1 0 1) 面の回折ピーク位置は 33.87° であり、適正な回折ピーク位置であることが確認された。また、相対密度は 98.5% であり、比抵抗値は $0.085 \cdot \text{cm}$ であった。結果を表 1 に示す。

【0060】

[実施例 7]

酸素濃度を 100 体積%としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 7 に係る $\text{Sn} - \text{Zn} - \text{O}$ 系酸化物焼結体を得た。実施例 1 と同様、粉末の X 線回折分析をしたところ、スピネル型結晶構造の Zn_2SnO_4 相およびルチル型結晶構造の SnO_2 相の回折ピークのみが測定され、その他の別な化合物相の回折ピークは測定されなかった。 Zn_2SnO_4 (3 1 1) 面の回折ピーク位置は 34.42° で、 SnO_2 (1 0 1) 面の回折ピーク位置は 33.90° であり、適正な回折ピーク位置であることが確認された。また、相対密度は 99.6% であり、比抵抗値は $0.013 \cdot \text{cm}$ であった。結果を表 1 に示す。

【0061】

[実施例 8]

第 2 添加元素 X の原子数比 $\text{Ta} / (\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Bi} + \text{Ta})$ を 0.1 となるよう調合し、保持時間を 10 時間、酸素濃度を 70 体積%としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 8 に係る $\text{Sn} - \text{Zn} - \text{O}$ 系酸化物焼結体を得た。実施例 1 と同様、粉末の X 線回折分析をしたところ、スピネル型結晶構造の Zn_2SnO_4 相およびルチル型結晶構造の SnO_2 相の回折ピークのみが測定され、その他の別な化合物相の回折ピークは測定されなかった。 Zn_2SnO_4 (3 1 1) 面の回折ピーク位置は 34.37° で、 SnO_2 (1 0 1) 面の回折ピーク位置は 33.87° であり、適正な回折ピーク位置であることが確認された。また、相対密度は 94.6% であり、比抵抗値は $0.023 \cdot \text{cm}$ であった。結果を表 1 に示す。

【0062】

[実施例 9]

第 1 添加元素 M の原子数比 $\text{Bi} / (\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Bi} + \text{Ta})$ を 0.0001 となるよう調合し、焼結温度を 1450 としたところ、スピネル型結晶構造の Zn_2SnO_4 相およびルチル型結晶構造の SnO_2 相の回折ピークのみが測定され、その他の別な化合物相の回折ピークは測定されなかった。 Zn_2SnO_4 (3 1 1) 面の回折ピーク位置は 34.35° で、 SnO_2 (1 0 1) 面の回折ピーク位置は 33.91° であり、適正な回折ピーク位置であることが確認された。また、相対密度は 97.3% であり、比抵抗値は $0.08 \cdot \text{cm}$ であった。結果を表 1 に示す。

【0063】

[実施例 10]

第 1 添加元素 M の原子数比 $\text{Bi} / (\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Bi} + \text{Ta})$ を 0.04 となるよう調合し、焼結温度を 1200 としたところ、スピネル型結晶構造の Zn_2SnO_4 相およびルチル型結晶構造の SnO_2 相の回折ピークのみが測定され、その他の別な化合物相の回折ピークは測定されなかった。 Zn_2SnO_4 (3 1 1) 面の回折ピーク位置は 34.36° で、 SnO_2 (1 0 1) 面の回折ピーク位置は 33.88° であり、適正な回折ピーク位置であることが確認された。また、相対密度は 96.4% であり、比抵抗値は $0.11 \cdot \text{cm}$ であった。結果を表 1 に示す。

【0064】

【表 1】

	第1添加元素 M	第2添加元素 X	原子数比			焼結温度 (°C)	保持時間 (時間)	酸素濃度 (体積%)	相対密度 (%)	比抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	X線回折ピーク位置(度)		
			Sn/(Sn+Zn)	M/(Sn+Zn+M+X)	X/(Sn+Zn+M+X)						ZnO(101)	Zn2SnO4(311)	SnO2(101)
実施例1	Bi ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.001	0.001	1400	15	80	99.7	0.003	-	34.39	33.89
実施例2	Bi ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.1	0.001	0.001	1400	15	80	93.0	0.57	36.28	34.34	-
実施例3	Bi ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.3	0.001	0.001	1400	15	80	94.2	0.042	36.26	34.41	-
実施例4	Bi ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.7	0.001	0.001	1400	15	80	99.7	0.006	-	34.36	33.87
実施例5	Bi ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.9	0.001	0.001	1400	15	80	92.7	0.89	-	34.40	33.90
実施例6	Bi ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.001	0.0001	1400	15	80	98.5	0.085	-	34.33	33.87
実施例7	Bi ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.001	0.001	1400	15	100	99.6	0.013	-	34.42	33.90
実施例8	Bi ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.001	0.1	1400	10	70	94.6	0.023	-	34.37	33.87
実施例9	Bi ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.001	1450	15	80	97.3	0.08	-	34.35	33.91
実施例10	Bi ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.001	1200	15	80	96.4	0.11	-	34.36	33.88

[実施例 13、15、参考例 11、12、14、16、17]

第1添加元素Mとして、 SiO_2 粉(参考例11)、 TiO_2 粉(参考例12)、 GeO_2 粉(実施例13)、 In_2O_3 粉(参考例14)、 CeO_2 粉(実施例15)、 Al_2O_3 粉(参考例16)、 Ga_2O_3 粉(参考例17)を用い、第1添加元素Mの原子数比 $M/(S_n + Z_n + M + Ta)$ を0.04とし、第2添加元素Xとして実施例1と同じ Ta_2O_5 粉を用い、第2添加元素Xの原子数比 $Ta/(S_n + Z_n + M + Ta)$ を0.1となる割合で調合したこと以外は実施例1と同様にして、実施例13、15と参考例11、12、14、16、17に係る $S_n - Z_n - O$ 系酸化物焼結体を得た。

【0066】

そして、各参考例と実施例に係る $S_n - Z_n - O$ 系酸化物焼結体のX線回折分析は、いずれもスピネル型結晶構造の Zn_2SnO_4 相およびルチル型結晶構造の SnO_2 相の回折ピークのみが測定され、その他の別な化合物相の回折ピークは測定されなかった。また、各参考例と実施例に係る $S_n - Z_n - O$ 系酸化物焼結体の $Zn_2SnO_4(311)$ 面と $SnO_2(101)$ 面の回折ピーク位置は、それぞれ34.32度、33.87度(参考例11)、34.36度、33.90度(参考例12)、34.40度、33.86度(実施例13)、34.32度、33.88度(参考例14)、34.34度、33.91度(実施例15)、34.35度、33.86度(参考例16)、および、34.38度、33.91度(参考例17)であり、適正な回折ピーク位置であることが確認された。結果を表2に示す。

【0067】

また、各参考例と実施例に係る $S_n - Z_n - O$ 系酸化物焼結体の相対密度と比抵抗値は、それぞれ94.5%、0.08 $\cdot \text{cm}$ (参考例11)、95.1%、0.21 $\cdot \text{cm}$ (参考例12)、97.0%、0.011 $\cdot \text{cm}$ (実施例13)、96.1%、0.048 $\cdot \text{cm}$ (参考例14)、94.8%、0.013 $\cdot \text{cm}$ (実施例15)、94.6%、0.18 $\cdot \text{cm}$ (参考例16)、および、95.3%、0.48 $\cdot \text{cm}$ (参考例17)であった。結果を表2に示す。

【0068】

[実施例 20、22、参考例 18、19、21、23、24]

第1添加元素Mとして、 SiO_2 粉(参考例18)、 TiO_2 粉(参考例19)、 GeO_2 粉(実施例20)、 In_2O_3 粉(参考例21)、 CeO_2 粉(実施例22)、 Al_2O_3 粉(参考例23)、 Ga_2O_3 粉(参考例24)を用い、第1添加元素Mの原子数比 $M/(S_n + Z_n + M + Ta)$ を0.0001とし、第2添加元素Xとして実施例1と同じ Ta_2O_5 粉を用い、第2添加元素Xの原子数比 $Ta/(S_n + Z_n + M + Ta)$ を0.1となる割合で調合したこと以外は実施例1と同様にして、実施例20、22と参考例18、19、21、23、24に係る $S_n - Z_n - O$ 系酸化物焼結体を得た。

【0069】

そして、各参考例と実施例に係る $S_n - Z_n - O$ 系酸化物焼結体のX線回折分析は、いずれもスピネル型結晶構造の Zn_2SnO_4 相およびルチル型結晶構造の SnO_2 相の回折ピークのみが測定され、その他の別な化合物相の回折ピークは測定されなかった。また、各参考例と実施例に係る $S_n - Z_n - O$ 系酸化物焼結体の $Zn_2SnO_4(311)$ 面と $SnO_2(101)$ 面の回折ピーク位置は、それぞれ34.33度、33.89度(参考例18)、34.32度、33.90度(参考例19)、34.41度、33.88度(実施例20)、34.39度、33.87度(参考例21)、34.42度、33.89度(実施例22)、34.37度、33.89度(参考例23)、および、34.38度、33.88度(参考例24)であり、適正な回折ピーク位置であることが確認された。結果を表2に示す。

【0070】

また、各参考例と実施例に係る $S_n - Z_n - O$ 系酸化物焼結体の相対密度と比抵抗値は、それぞれ93.3%、0.011 $\cdot \text{cm}$ (参考例18)、96.1%、0.07 $\cdot \text{cm}$ (参考例19)、95.0%、0.021 $\cdot \text{cm}$ (実施例20)、94.6%、0

・ 0.53 ・ cm (参考例 21)、96.1%、0.08 ・ cm (実施例 22)、95.2%、0.14 ・ cm (参考例 23)、および、96.0%、0.066 ・ cm (参考例 24)であった。結果を表 2 に示す。

【0071】

[実施例 27、29、参考例 25、26、28、30、31]

第 1 添加元素 M として、 SiO_2 粉 (参考例 25)、 TiO_2 粉 (参考例 26)、 GeO_2 粉 (実施例 27)、 In_2O_3 粉 (参考例 28)、 CeO_2 粉 (実施例 29)、 Al_2O_3 粉 (参考例 30)、 Ga_2O_3 粉 (参考例 31) を用い、第 1 添加元素 M の原子数比 $M / (S + n + Z + n + M + Ta)$ を 0.04 とし、第 2 添加元素 X として実施例 1 と同じ Ta_2O_5 粉を用い、第 2 添加元素 X の原子数比 $Ta / (S + n + Z + n + M + Ta)$ を 0.0001 となる割合で調合したこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 27、29 と参考例 25、26、28、30、31 に係る Sn - Zn - O 系酸化物焼結体を得た。

10

【0072】

そして、各参考例と実施例に係る Sn - Zn - O 系酸化物焼結体の X 線回折分析は、いずれもスピネル型結晶構造の Zn_2SnO_4 相およびルチル型結晶構造の SnO_2 相の回折ピークのみが測定され、その他の別な化合物相の回折ピークは測定されなかった。また、各参考例と実施例に係る Sn - Zn - O 系酸化物焼結体の Zn_2SnO_4 (311) 面と SnO_2 (101) 面の回折ピーク位置は、それぞれ 34.32 度、33.91 度 (参考例 25)、34.37 度、33.86 度 (参考例 26)、34.42 度、33.91 度 (実施例 27)、34.34 度、33.88 度 (参考例 28)、34.40 度、33.91 度 (実施例 29)、34.34 度、33.86 度 (参考例 30)、および、34.38 度、33.90 度 (参考例 31) であり、適正な回折ピーク位置であることが確認された。結果を表 2 に示す。

20

【0073】

また、各参考例と実施例に係る Sn - Zn - O 系酸化物焼結体の相対密度と比抵抗値は、それぞれ 97.6%、0.092 ・ cm (参考例 25)、97.9%、0.0082 ・ cm (参考例 26)、97.9%、0.0033 ・ cm (実施例 27)、97.5%、0.0032 ・ cm (参考例 28)、98.7%、0.009 ・ cm (実施例 29)、97.0%、0.0054 ・ cm (参考例 30)、および、99.1%、0.009 ・ cm (参考例 31) であった。結果を表 2 に示す。

30

【0074】

[実施例 34、36、参考例 32、33、35、37、38]

第 1 添加元素 M として、 SiO_2 粉 (参考例 32)、 TiO_2 粉 (参考例 33)、 GeO_2 粉 (実施例 34)、 In_2O_3 粉 (参考例 35)、 CeO_2 粉 (実施例 36)、 Al_2O_3 粉 (参考例 37)、 Ga_2O_3 粉 (参考例 38) を用い、第 1 添加元素 M の原子数比 $M / (S + n + Z + n + M + Ta)$ を 0.0001 とし、第 2 添加元素 X として実施例 1 と同じ Ta_2O_5 粉を用い、第 2 添加元素 X の原子数比 $Ta / (S + n + Z + n + M + Ta)$ を 0.0001 となる割合で調合したこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 34、36 と参考例 32、33、35、37、38 に係る Sn - Zn - O 系酸化物焼結体を得た。

【0075】

そして、各参考例と実施例に係る Sn - Zn - O 系酸化物焼結体の X 線回折分析は、いずれもスピネル型結晶構造の Zn_2SnO_4 相およびルチル型結晶構造の SnO_2 相の回折ピークのみが測定され、その他の別な化合物相の回折ピークは測定されなかった。また、各参考例と実施例に係る Sn - Zn - O 系酸化物焼結体の Zn_2SnO_4 (311) 面と SnO_2 (101) 面の回折ピーク位置は、それぞれ 34.36 度、33.91 度 (参考例 32)、34.35 度、33.87 度 (参考例 33)、34.42 度、33.87 度 (実施例 34)、34.42 度、33.86 度 (参考例 35)、34.41 度、33.90 度 (実施例 36)、34.32 度、33.87 度 (参考例 37)、および、34.40 度、33.88 度 (参考例 38) であり、適正な回折ピーク位置であることが確認された。結果を表 2 に示す。

40

50

【 0 0 7 6 】

また、各参考例と実施例に係る S n - Z n - O 系酸化物焼結体の相対密度と比抵抗値は、それぞれ 9 8 . 0 %、0 . 0 1 3 ・ c m (参考例 3 2)、9 7 . 5 %、0 . 0 0 2 1 ・ c m (参考例 3 3)、9 7 . 8 %、0 . 0 1 2 ・ c m (実施例 3 4)、9 7 . 9 %、0 . 0 2 7 ・ c m (参考例 3 5)、9 8 . 0 %、0 . 0 0 5 3 ・ c m (実施例 3 6)、9 8 . 5 %、0 . 0 0 6 6 ・ c m (参考例 3 7)、9 8 . 8 %、0 . 0 0 8 4 ・ c m (参考例 3 8) であった。結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 7 】

【表 2】

	第1添加元素 M	第2添加元素 X	原子数比			焼結温度 (°C)	保持時間 (時間)	酸素濃度 (体積%)	相対密度 (%)	比抵抗 (Ω・cm)	X線回折ピーク位置(度)		
			Sn/(Sn+Zn)	M/(Sn+Zn+M+X)	X/(Sn+Zn+M+X)						ZnO(101)	Zn2SnO4(311)	SnO2(101)
参考例11	SiO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.1	1400	15	80	94.5	0.08	-	34.32	33.87
参考例12	TiO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.1	1400	15	80	95.1	0.21	-	34.36	33.90
実施例13	GeO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.1	1400	15	80	97.0	0.011	-	34.40	33.86
参考例14	In ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.1	1400	15	80	96.1	0.048	-	34.32	33.88
実施例15	CeO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.1	1400	15	80	94.8	0.013	-	34.34	33.91
参考例16	Al ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.1	1400	15	80	94.6	0.18	-	34.35	33.86
参考例17	Ga ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.1	1400	15	80	95.3	0.48	-	34.38	33.91
参考例18	SiO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.1	1400	15	80	93.3	0.011	-	34.33	33.89
参考例19	TiO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.1	1400	15	80	96.1	0.07	-	34.32	33.90
参考例20	GeO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.1	1400	15	80	95.0	0.021	-	34.41	33.88
参考例21	In ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.1	1400	15	80	94.6	0.053	-	34.39	33.87
実施例22	CeO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.1	1400	15	80	96.1	0.08	-	34.42	33.89
参考例23	Al ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.1	1400	15	80	95.2	0.14	-	34.37	33.89
参考例24	Ga ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.1	1400	15	80	96.0	0.066	-	34.38	33.88
参考例25	SiO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.0001	1400	15	80	97.6	0.092	-	34.32	33.91
参考例26	TiO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.0001	1400	15	80	97.9	0.0082	-	34.37	33.86
実施例27	GeO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.0001	1400	15	80	97.9	0.0033	-	34.42	33.91
参考例28	In ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.0001	1400	15	80	97.5	0.0032	-	34.34	33.88
実施例29	CeO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.0001	1400	15	80	98.7	0.009	-	34.40	33.91
参考例30	Al ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.0001	1400	15	80	97.0	0.0054	-	34.34	33.86
参考例31	Ga ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.0001	1400	15	80	99.1	0.009	-	34.38	33.90
参考例32	SiO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.0001	1400	15	80	98.0	0.013	-	34.36	33.91
参考例33	TiO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.0001	1400	15	80	97.5	0.0021	-	34.35	33.87
実施例34	GeO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.0001	1400	15	80	97.8	0.012	-	34.42	33.87
参考例35	In ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.0001	1400	15	80	97.9	0.027	-	34.42	33.86
実施例36	CeO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.0001	1400	15	80	98.0	0.0053	-	34.41	33.90
参考例37	Al ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.0001	1400	15	80	98.5	0.0066	-	34.32	33.87
参考例38	Ga ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.0001	1400	15	80	98.8	0.0084	-	34.40	33.88

[実施例 39 ~ 41]

第 1 添加元素 M として実施例 1 と同じ Bi_2O_3 粉を用い、第 1 添加元素 M の原子数比 $\text{Bi} / (\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Bi} + \text{X})$ を 0.04 とし、第 2 添加元素 X として、 Nb_2O_5 粉 (実施例 39)、 WO_3 粉 (実施例 40)、 MoO_3 粉 (実施例 41) を用い、第 2 添加元素 X の原子数比 $\text{X} / (\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Bi} + \text{X})$ を 0.1 となる割合で調合したこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 39 ~ 41 に係る Sn - Zn - O 系酸化物焼結体を得た。

【 0079 】

そして、各実施例に係る Sn - Zn - O 系酸化物焼結体の X 線回折分析は、いずれもスピネル型結晶構造の Zn_2SnO_4 相およびルチル型結晶構造の SnO_2 相の回折ピークのみが測定され、その他の別な化合物相の回折ピークは測定されなかった。また、各実施例に係る Sn - Zn - O 系酸化物焼結体の Zn_2SnO_4 (311) 面と SnO_2 (101) 面の回折ピーク位置は、それぞれ 34.40 度、33.89 度 (実施例 39)、34.35 度、33.90 度 (実施例 40)、および、34.39 度、33.86 度 (実施例 41) であり、適正な回折ピーク位置であることが確認された。結果を表 3 に示す。

【 0080 】

また、各実施例に係る Sn - Zn - O 系酸化物焼結体の相対密度と比抵抗値は、それぞれ 97.7 %、0.029 $\cdot \text{cm}$ (実施例 39)、95.9 %、0.069 $\cdot \text{cm}$ (実施例 40)、および、96.9 %、0.19 $\cdot \text{cm}$ (実施例 41) であった。結果を表 3 に示す。

【 0081 】

[実施例 42 ~ 44]

第 1 添加元素 M として実施例 1 と同じ Bi_2O_3 粉を用い、第 1 添加元素 M の原子数比 $\text{Bi} / (\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Bi} + \text{X})$ を 0.0001 とし、第 2 添加元素 X として、 Nb_2O_5 粉 (実施例 42)、 WO_3 粉 (実施例 43)、 MoO_3 粉 (実施例 44) を用い、第 2 添加元素 X の原子数比 $\text{X} / (\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Bi} + \text{X})$ を 0.1 となる割合で調合したこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 42 ~ 44 に係る Sn - Zn - O 系酸化物焼結体を得た。

【 0082 】

そして、各実施例に係る Sn - Zn - O 系酸化物焼結体の X 線回折分析は、いずれもスピネル型結晶構造の Zn_2SnO_4 相およびルチル型結晶構造の SnO_2 相の回折ピークのみが測定され、その他の別な化合物相の回折ピークは測定されなかった。また、各実施例に係る Sn - Zn - O 系酸化物焼結体の Zn_2SnO_4 (311) 面と SnO_2 (101) 面の回折ピーク位置は、それぞれ 34.32 度、33.89 度 (実施例 42)、34.34 度、33.87 度 (実施例 43)、および、34.39 度、33.90 度 (実施例 44) であり、適正な回折ピーク位置であることが確認された。結果を表 3 に示す。

【 0083 】

また、各実施例に係る Sn - Zn - O 系酸化物焼結体の相対密度と比抵抗値は、それぞれ 94.8 %、0.021 $\cdot \text{cm}$ (実施例 42)、96.6 %、0.0096 $\cdot \text{cm}$ (実施例 43)、および、95.6 %、0.0092 $\cdot \text{cm}$ (実施例 44) であった。結果を表 3 に示す。

【 0084 】

[実施例 45 ~ 47]

第 1 添加元素 M として実施例 1 と同じ Bi_2O_3 粉を用い、第 1 添加元素 M の原子数比 $\text{Bi} / (\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Bi} + \text{X})$ を 0.04 とし、第 2 添加元素 X として、 Nb_2O_5 粉 (実施例 45)、 WO_3 粉 (実施例 46)、 MoO_3 粉 (実施例 47) を用い、第 2 添加元素 X の原子数比 $\text{X} / (\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Bi} + \text{X})$ を 0.0001 となる割合で調合したこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 45 ~ 47 に係る Sn - Zn - O 系酸化物焼結体を得た。

【 0085 】

そして、各実施例に係る Sn - Zn - O 系酸化物焼結体の X 線回折分析は、いずれもスピネル型結晶構造の Zn_2SnO_4 相およびルチル型結晶構造の SnO_2 相の回折ピークのみが測定され、その他の別な化合物相の回折ピークは測定されなかった。また、各実施例に係る Sn - Zn - O 系酸化物焼結体の Zn_2SnO_4 (311) 面と SnO_2 (101) 面の回折ピーク位置は、それぞれ 34.32 度、33.89 度 (実施例 45)、34.34 度、33.87 度 (実施例 46)、および、34.39 度、33.90 度 (実施例 47) であり、適正な回折ピーク位置であることが確認された。結果を表 3 に示す。

みが測定され、その他の別な化合物相の回折ピークは測定されなかった。また、各実施例に係る $\text{Sn} - \text{Zn} - \text{O}$ 系酸化物焼結体の Zn_2SnO_4 (311) 面と SnO_2 (101) 面の回折ピーク位置は、それぞれ 34.36° 、 33.86° (実施例 45)、 34.42° 、 33.88° (実施例 46)、および、 34.34° 、 33.90° (実施例 47) であり、適正な回折ピーク位置であることが確認された。結果を表 3 に示す。

【0086】

また、各実施例に係る $\text{Sn} - \text{Zn} - \text{O}$ 系酸化物焼結体の相対密度と比抵抗値は、それぞれ 98.1% 、 $0.022 \cdot \text{cm}$ (実施例 45)、 97.6% 、 $0.0066 \cdot \text{cm}$ (実施例 46)、および、 97.7% 、 $0.0077 \cdot \text{cm}$ (実施例 47) であった。結果を表 3 に示す。

10

【0087】

[実施例 48 ~ 50]

第 1 添加元素 M として実施例 1 と同じ Bi_2O_3 粉を用い、第 1 添加元素 M の原子数比 $\text{Bi} / (\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Bi} + \text{X})$ を 0.0001 とし、第 2 添加元素 X として、 Nb_2O_5 粉 (実施例 48)、 WO_3 粉 (実施例 49)、 MoO_3 粉 (実施例 50) を用い、第 2 添加元素 X の原子数比 $\text{X} / (\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Bi} + \text{X})$ を 0.0001 となる割合で調合したこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 48 ~ 50 に係る $\text{Sn} - \text{Zn} - \text{O}$ 系酸化物焼結体を得た。

【0088】

そして、各実施例に係る $\text{Sn} - \text{Zn} - \text{O}$ 系酸化物焼結体の X 線回折分析は、いずれもスピネル型結晶構造の Zn_2SnO_4 相およびルチル型結晶構造の SnO_2 相の回折ピークのみが測定され、その他の別な化合物相の回折ピークは測定されなかった。また、各実施例に係る $\text{Sn} - \text{Zn} - \text{O}$ 系酸化物焼結体の Zn_2SnO_4 (311) 面と SnO_2 (101) 面の回折ピーク位置は、それぞれ 34.35° 、 33.88° (実施例 48)、 34.41° 、 33.87° (実施例 49)、および、 34.33° 、 33.88° (実施例 50) であり、適正な回折ピーク位置であることが確認された。結果を表 3 に示す。

20

【0089】

また、各実施例に係る $\text{Sn} - \text{Zn} - \text{O}$ 系酸化物焼結体の相対密度と比抵抗値は、それぞれ 95.5% 、 $0.0099 \cdot \text{cm}$ (実施例 48)、 97.3% 、 $0.0074 \cdot \text{cm}$ (実施例 49)、および、 97.4% 、 $0.009 \cdot \text{cm}$ (実施例 50) であった。結果を表 3 に示す。

30

【0090】

【表 3】

	第1添加元素 M	第2添加元素 X	原子数比			焼結温度 (°C)	保持時間 (時間)	酸素濃度 (体積%)	相対密度 (%)	比抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	X線回折ピーク位置(度)		
			Sn/(Sn+Zn)	M/(Sn+Zn+M+X)	X/(Sn+Zn+M+X)						ZnO(101)	Zn2SnO4(311)	SnO2(101)
実施例39	Bi ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	0.5	0.04	0.1	1400	15	80	97.7	0.029	-	34.40	33.89
実施例40	Bi ₂ O ₃	WO ₃	0.5	0.04	0.1	1400	15	80	95.9	0.069	-	34.35	33.90
実施例41	Bi ₂ O ₃	MoO ₃	0.5	0.04	0.1	1400	15	80	96.9	0.19	-	34.39	33.86
実施例42	Bi ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.1	1400	15	80	94.8	0.021	-	34.32	33.89
実施例43	Bi ₂ O ₃	WO ₃	0.5	0.0001	0.1	1400	15	80	96.6	0.0096	-	34.34	33.87
実施例44	Bi ₂ O ₃	MoO ₃	0.5	0.0001	0.1	1400	15	80	95.6	0.0092	-	34.39	33.90
実施例45	Bi ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	0.5	0.04	0.0001	1400	15	80	98.1	0.022	-	34.36	33.86
実施例46	Bi ₂ O ₃	WO ₃	0.5	0.04	0.0001	1400	15	80	97.6	0.0066	-	34.42	33.88
実施例47	Bi ₂ O ₃	MoO ₃	0.5	0.04	0.0001	1400	15	80	97.7	0.0077	-	34.34	33.90
実施例48	Bi ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.0001	1400	15	80	95.5	0.0099	-	34.35	33.88
実施例49	Bi ₂ O ₃	WO ₃	0.5	0.0001	0.0001	1400	15	80	97.3	0.0074	-	34.41	33.87
実施例50	Bi ₂ O ₃	MoO ₃	0.5	0.0001	0.0001	1400	15	80	97.4	0.009	-	34.33	33.88

[比較例 1]

SnとZnの原子数比 $S n / (S n + Z n)$ が0.05となる割合で調合したこと以外は実施例1同様にして比較例1に係るSn-Zn-O系酸化物焼結体を得た。

【 0092 】

比較例1に係るSn-Zn-O系酸化物焼結体について、実施例1と同様、X線回折分析したところ、ウルツ鉱型 $Z n O$ 相およびスピネル型結晶構造の $Z n_2 S n O_4$ 相のみの回折ピークが測定され、別な化合物相の回折ピークは測定されなかったが、 $Z n O (1 0 1)$ 面の回折ピーク位置は 36.24 度、 $Z n_2 S n O_4 (3 1 1)$ 面の回折ピーク位置は 34.33 度であり、 $Z n O (1 0 1)$ 面の回折ピーク位置が適正な位置から外れていた。また、相対密度と比抵抗値を測定したところ、相対密度は 88.0% 、比抵抗値は 500 $\cdot cm$ であり、相対密度 90% 以上かつ比抵抗 1 $\cdot cm$ 以下の特性を達成できないことが確認された。結果を表4に示す。

10

【 0093 】

[比較例 2]

SnとZnの原子数比 $S n / (S n + Z n)$ が0.95となる割合で調合したこと以外は実施例1同様にして比較例2に係るSn-Zn-O系酸化物焼結体を得た。

【 0094 】

比較例2に係るSn-Zn-O系酸化物焼結体について、実施例1と同様、X線回折分析したところ、スピネル型結晶構造の $Z n_2 S n O_4$ 相およびルチル型結晶構造の $S n O_2$ 相のみの回折ピークが測定され、別な化合物相の回折ピークは測定されなかったが、 $Z n_2 S n O_4 (3 1 1)$ 面の回折ピーク位置は 34.33 度、 $S n O_2 (1 0 1)$ 面の回折ピーク位置は 33.92 度であり、 $S n O_2 (1 0 1)$ 面の回折ピーク位置が適正な位置から外れていた。また、相対密度と比抵抗値を測定したところ、相対密度は 86.0% 、比抵抗値は 700 $\cdot cm$ であり、相対密度 90% 以上かつ比抵抗 1 $\cdot cm$ 以下の特性を達成できないことが確認された。結果を表4に示す。

20

【 0095 】

[比較例 3]

1400 での焼結時に、炉内酸素濃度を 68 体積%としたこと以外は、実施例1と同様にして比較例3に係るSn-Zn-O系酸化物焼結体を得た。

【 0096 】

比較例3に係るSn-Zn-O系酸化物焼結体についてX線回折分析したところ、スピネル型結晶構造の $Z n_2 S n O_4$ 相およびルチル型結晶構造の $S n O_2$ 相のみの回折ピークが測定され、別な化合物相の回折ピークは測定されなかったが、 $Z n_2 S n O_4 (3 1 1)$ 面の回折ピーク位置は 34.39 度、 $S n O_2 (1 0 1)$ 面の回折ピーク位置は 33.93 度であり、 $S n O_2 (1 0 1)$ 面の回折ピーク位置が適正な位置から外れていた。また、相対密度と比抵抗値を測定したところ、相対密度は 87.3% 、比抵抗値は 53000 $\cdot cm$ であり、相対密度 90% 以上かつ比抵抗 1 $\cdot cm$ 以下の特性を達成できないことが確認された。結果を表4に示す。

30

【 0097 】

[比較例 4]

焼結温度を 1170 としたこと以外は、実施例1と同様にして比較例4に係るSn-Zn-O系酸化物焼結体を得た。

40

【 0098 】

比較例4に係るSn-Zn-O系酸化物焼結体についてX線回折分析したところ、スピネル型結晶構造の $Z n_2 S n O_4$ 相およびルチル型結晶構造の $S n O_2$ 相のみの回折ピークが測定され、別な化合物相の回折ピークは測定されなかったが、 $Z n_2 S n O_4 (3 1 1)$ 面の回折ピーク位置は 34.29 度、 $S n O_2 (1 0 1)$ 面の回折ピーク位置は 33.88 度であり、 $Z n_2 S n O_4 (3 1 1)$ 面の回折ピーク位置が適正な位置から外れていた。また、相対密度と比抵抗値を測定したところ、相対密度は 82.2% 、比抵抗値は 61000 $\cdot cm$ であり、相対密度 90% 以上かつ比抵抗 1 $\cdot cm$ 以下の特性を達成できな

50

いことが確認された。結果を表 4 に示す。

【 0 0 9 9 】

[比較例 5]

焼結温度を 1 5 0 0 としてしたこと以外は、実施例 1 と同様にして比較例 5 に係る S n - Z n - O 系酸化物焼結体を得た。

【 0 1 0 0 】

比較例 5 に係る S n - Z n - O 系酸化物焼結体について X 線回折分析したところ、スピネル型結晶構造の $Z n_2 S n O_4$ 相およびルチル型結晶構造の $S n O_2$ 相のみの回折ピークが測定され、別な化合物相の回折ピークは測定されなかったが、 $Z n_2 S n O_4$ (3 1 1) 面の回折ピーク位置は 3 4 . 3 4 度、 $S n O_2$ (1 0 1) 面の回折ピーク位置は 3 3 . 9 5 度であり、 $S n O_2$ (1 0 1) 面の回折ピーク位置が適正な位置から外れていた。また、相対密度と比抵抗値を測定したところ、相対密度は 8 8 . 6 %、比抵抗値は 6 . c m であり、相対密度 9 0 % 以上かつ比抵抗 1 . c m 以下の特性を達成できないことが確認された。結果を表 4 に示す。

10

【 0 1 0 1 】

[比較例 6]

1 4 0 0 での焼結の保持時間を 8 時間としたこと以外は、実施例 1 と同様にして比較例 6 に係る S n - Z n - O 系酸化物焼結体を得た。

【 0 1 0 2 】

比較例 6 に係る S n - Z n - O 系酸化物焼結体について X 線回折分析したところ、スピネル型結晶構造の $Z n_2 S n O_4$ 相およびルチル型結晶構造の $S n O_2$ 相のみの回折ピークが測定され、別な化合物相の回折ピークは測定されなかったが、 $Z n_2 S n O_4$ (3 1 1) 面の回折ピーク位置は 3 4 . 3 3 度、 $S n O_2$ (1 0 1) 面の回折ピーク位置は 3 3 . 8 3 度であり、 $S n O_2$ (1 0 1) 面の回折ピーク位置が適正な位置から外れていた。また、相対密度と比抵抗値を測定したところ、相対密度は 8 0 . 6 %、比抵抗値は 8 0 0 0 0 . c m であり、相対密度 9 0 % 以上かつ比抵抗 1 . c m 以下の特性を達成できないことが確認された。結果を表 4 に示す。

20

【 0 1 0 3 】

[比較例 7]

第 2 添加元素 X の原子数比 $T a / (S n + Z n + B i + T a)$ を 0 . 0 0 0 0 9 となる割合で調合したこと以外は、実施例 1 と同様にして比較例 7 に係る S n - Z n - O 系酸化物焼結体を得た。

30

【 0 1 0 4 】

比較例 7 に係る S n - Z n - O 系酸化物焼結体について X 線回折分析したところ、スピネル型結晶構造の $Z n_2 S n O_4$ 相およびルチル型結晶構造の $S n O_2$ 相のみの回折ピークが測定され、別な化合物相の回折ピークは測定されなかったが、 $Z n_2 S n O_4$ (3 1 1) 面の回折ピーク位置は 3 4 . 3 0 度、 $S n O_2$ (1 0 1) 面の回折ピーク位置は 3 3 . 8 4 度であり、 $Z n_2 S n O_4$ (3 1 1) 面と $S n O_2$ (1 0 1) 面は共に適正な回折ピークの位置から外れていた。また、相対密度と比抵抗値を測定したところ、相対密度は 9 8 . 3 %、比抵抗値は 1 2 0 . c m であり、相対密度 9 0 % 以上の特性は達成できたが、比抵抗 1 . c m 以下の特性を達成できないことが確認された。結果を表 4 に示す。

40

【 0 1 0 5 】

[比較例 8]

第 2 添加元素 X の原子数比 $T a / (S n + Z n + B i + T a)$ を 0 . 1 5 となる割合で調合したこと以外は、実施例 1 と同様にして比較例 8 に係る S n - Z n - O 系酸化物焼結体を得た。

【 0 1 0 6 】

そして、比較例 8 に係る S n - Z n - O 系酸化物焼結体について X 線回折分析したところ、 $Z n_2 S n O_4$ (3 1 1) 面の回折ピーク位置は 3 4 . 3 7 度、 $S n O_2$ (1 0 1) 面の回折ピーク位置は 3 3 . 8 8 度であり、適正な回折ピークの位置であったが、スピネル

50

型結晶構造の Zn_2SnO_4 相およびルチル型結晶構造の SnO_2 相の他に、 Ta_2O_5 相の回折ピークが測定された。また、相対密度と比抵抗値を測定したところ、相対密度は 94.4%、比抵抗値は $86 \cdot cm$ であり、相対密度 90% 以上の特性は達成できたが、比抵抗 $1 \cdot cm$ 以下の特性を達成できないことが確認された。結果を表 4 に示す。

【0107】

[比較例 9]

第 1 添加元素 M の原子数比 $Bi / (Sn + Zn + Bi + Ta)$ を 0.00009 となる割合で調合したこと以外は、実施例 1 と同様にして比較例 9 に係る $Sn - Zn - O$ 系酸化物焼結体を得た。

【0108】

10

比較例 9 に係る $Sn - Zn - O$ 系酸化物焼結体について X 線回折分析したところ、スピネル型結晶構造の Zn_2SnO_4 相およびルチル型結晶構造の SnO_2 相のみの回折ピークが測定され、別な化合物相の回折ピークは測定されなかったが、 $Zn_2SnO_4 (311)$ 面の回折ピーク位置は 34.26 度、 $SnO_2 (101)$ 面の回折ピーク位置は 33.85 度であり、 $Zn_2SnO_4 (311)$ 面と $SnO_2 (101)$ 面は共に適正な回折ピークの位置から外れていた。また、相対密度と比抵抗値を測定したところ、相対密度は 86.7%、比抵抗値は $0.13 \cdot cm$ であり、比抵抗 $1 \cdot cm$ 以下の特性は達成できたが、相対密度 90% 以上の特性を達成できないことが確認された。結果を表 4 に示す。

【0109】

[比較例 10]

20

第 1 添加元素 M の原子数比 $Bi / (Sn + Zn + Bi + Ta)$ を 0.05 となる割合で調合したこと以外は、実施例 1 と同様にして比較例 10 に係る $Sn - Zn - O$ 系酸化物焼結体を得た。

【0110】

そして、比較例 10 に係る $Sn - Zn - O$ 系酸化物焼結体について X 線回折分析したところ、 $Zn_2SnO_4 (311)$ 面の回折ピーク位置は 34.36 度、 $SnO_2 (101)$ 面の回折ピーク位置は 33.89 度であり、適正な回折ピークの位置であったが、スピネル型結晶構造の Zn_2SnO_4 相およびルチル型結晶構造の SnO_2 相の他に、同定できない別の化合物相の回折ピークが測定された。また、相対密度と比抵抗値を測定したところ、相対密度は 97.2%、比抵抗値は $4700 \cdot cm$ であり、相対密度 90% 以上の特性は達成できたが、比抵抗 $1 \cdot cm$ 以下の特性を達成できないことが確認された。結果を表 4 に示す。

30

【0111】

【表 4】

	第1添加元素 M	第2添加元素 X	原子数比			焼結温度 (°C)	保持時間 (時間)	酸素濃度 (体積%)	相対密度 (%)	比抵抗値 (Ω・cm)	X線回折ピーク位置(度)		
			Sn/(Sn+Zn)	M/(Sn+Zn+M+X)	X/(Sn+Zn+M+X)						ZnO(101)	Zn2SnO4(311)	SnO2(101)
比較例1	Bi ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.05	0.001	0.001	1400	15	80	88.0	500	36.24	34.33	-
比較例2	Bi ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.95	0.001	0.001	1400	15	80	86.0	700	-	34.33	33.92
比較例3	Bi ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.001	0.001	1400	15	68	87.3	53000	-	34.39	33.93
比較例4	Bi ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.001	0.001	1170	15	80	82.2	61000	-	34.29	33.88
比較例5	Bi ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.001	0.001	1500	15	80	88.6	6	-	34.34	33.95
比較例6	Bi ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.001	0.001	1400	8	80	80.6	800000	-	34.33	33.83
比較例7	Bi ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.001	0.00009	1400	15	80	98.3	120	-	34.30	33.84
比較例8	Bi ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.001	0.15	1400	15	80	94.4	86	-	34.37	33.88
比較例9	Bi ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.00009	0.001	1400	15	80	86.7	0.13	-	34.26	33.85
比較例10	Bi ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.05	0.001	1400	15	80	97.2	4700	-	34.36	33.89

【産業上の利用可能性】

10

20

30

40

50

【 0 1 1 2 】

本発明に係る $\text{Sn} - \text{Zn} - \text{O}$ 系酸化物焼結体は、機械的強度に加えて高密度かつ低抵抗といった特性を備えているため、太陽電池やタッチパネル等の透明電極を形成するためのスパッタリングターゲットとして利用される産業上の利用可能性を有している。

フロントページの続き

(72)発明者 安東 勲雄

東京都青梅市末広町1丁目6番1号 住友金属鉱山株式会社 青梅事業所内

審査官 小野 久子

(56)参考文献 特開2015-038027(JP,A)

国際公開第2014/168224(WO,A1)

特開2012-066968(JP,A)

特開2007-277075(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C04B35/457

C23C14/34

CAPLUS/REGISTRY(STN)

JSTPLUS(JDreamIII)

JST7580(JDreamIII)

JSTChina(JDreamIII)