



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0085726
(43) 공개일자 2018년07월27일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C04B 35/453</i> (2006.01) <i>C04B 35/457</i> (2006.01)
 <i>C04B 35/626</i> (2006.01) <i>C23C 14/34</i> (2006.01)
 <i>H01B 1/08</i> (2006.01) <i>H01B 13/00</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C04B 35/453</i> (2013.01)
 <i>C04B 35/457</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-7014174
 (22) 출원일자(국제) 2016년09월20일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2017년05월18일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/077670
 (87) 국제공개번호 WO 2017/086016
 국제공개일자 2017년05월26일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2015-227722 2015년11월20일 일본(JP)
 (뒷면에 계속)</p> | <p>(71) 출원인
 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이사
 일본 도쿄도 미나토쿠 신바시 5초메 11-3</p> <p>(72) 발명자
 오자와 마코토
 일본 도쿄도 오메시 스에히로쵸 1-6-1 스미토모
 긴조쿠 고잔 가부시카이가이사 오메지교쇼 나이
 이가라시 시게루
 일본 도쿄도 오메시 스에히로쵸 1-6-1 스미토모
 긴조쿠 고잔 가부시카이가이사 오메지교쇼 나이
 안도 이사오
 일본 도쿄도 오메시 스에히로쵸 1-6-1 스미토모
 긴조쿠 고잔 가부시카이가이사 오메지교쇼 나이</p> <p>(74) 대리인
 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 고밀도 또한 저저항의 특성을 갖고 스퍼터링 타겟으로서 이용되는 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체와 그 제조 방법을 제공한다.

(해결 수단) 이 산화물 소결체는, Sn 을 원자수 비 Sn/(Sn + Zn) 으로서 0.1 이상 0.9 이하의 비율로 함유하고, Si, Ti, Ge, In, Bi, Ce, Al, Ga 에서 선택된 적어도 1 종을 제 1 첨가 원소 M 으로 하고, Nb, Ta, W, Mo 에서 선택된 적어도 1 종을 제 2 첨가 원소 X 로 한 경우, 제 1 첨가 원소 M 을 전체 금속 원소의 총량에 대한 원자수 비 M/(Sn + Zn + M + X) 로서 0.0001 이상 0.04 이하의 비율로 함유하고, 제 2 첨가 원소 X 를 전체 금속 원소의 총량에 대한 원자수 비 X/(Sn + Zn + M + X) 로서 0.0001 이상 0.1 이하의 비율로 함유함과 함께, 상대 밀도가 90 % 이상 또한 비저항이 1 Ω · cm 이하인 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류

C04B 35/62695 (2013.01)

C23C 14/3414 (2013.01)

H01B 1/08 (2013.01)

H01B 13/00 (2013.01)

C04B 2235/3251 (2018.01)

C04B 2235/3418 (2013.01)

C04B 2235/604 (2013.01)

C04B 2235/77 (2013.01)

C04B 2235/96 (2013.01)

(30) 우선권주장

JP-P-2016-025680 2016년02월15일 일본(JP)

JP-P-2016-122320 2016년06월21일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

Zn 및 Sn 을 주성분으로 하는 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체에 있어서,

Sn 을, 원자수 비 $\text{Sn}/(\text{Sn} + \text{Zn})$ 으로서 0.1 이상 0.9 이하의 비율로 함유하고,

Si, Ti, Ge, In, Bi, Ce, Al 및 Ga 에서 선택된 적어도 1 종을 제 1 첨가 원소 M 으로 하고, 또한 Nb, Ta, W 및 Mo 에서 선택된 적어도 1 종을 제 2 첨가 원소 X 로 한 경우,

제 1 첨가 원소 M 을, 전체 금속 원소의 총량에 대한 원자수 비 $M/(\text{Sn} + \text{Zn} + M + X)$ 로서 0.0001 이상 0.04 이하의 비율로 함유하고,

제 2 첨가 원소 X 를, 전체 금속 원소의 총량에 대한 원자수 비 $X/(\text{Sn} + \text{Zn} + M + X)$ 로서 0.0001 이상 0.1 이하의 비율로 함유함과 함께,

상대 밀도가 90 % 이상 또한 비저항이 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 것을 특징으로 하는 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

CuK α 선을 사용한 X 선 회절에 의한 ZnO 상에 있어서의 (101) 면의 X 선 회절 피크 위치가 36.25 도 ~ 36.31 도, 및 Zn_2SnO_4 상에 있어서의 (311) 면의 X 선 회절 피크 위치가 34.32 도 ~ 34.42 도인 것을 특징으로 하는 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

CuK α 선을 사용한 X 선 회절에 의한 Zn_2SnO_4 상에 있어서의 (311) 면의 X 선 회절 피크 위치가 34.32 도 ~ 34.42 도, 및 SnO_2 상에 있어서의 (101) 면의 X 선 회절 피크 위치가 33.86 도 ~ 33.91 도인 것을 특징으로 하는 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 제조 방법에 있어서,

ZnO 분말과 SnO_2 분말, Si, Ti, Ge, In, Bi, Ce, Al 및 Ga 에서 선택된 적어도 1 종의 제 1 첨가 원소 M 을 함유하는 산화물 분말, Nb, Ta, W 및 Mo 에서 선택된 적어도 1 종의 제 2 첨가 원소 X 를 함유하는 산화물 분말을, 순수, 유기 바인더, 분산제와 혼합하여 얻어지는 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, 1200 °C 이상 1450 °C 이하 또한 10 시간 이상 30 시간 이내의 조건으로 상기 성형체를 소성하여 소결체를 얻는 소결체 제조 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

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 소결체에 관한 것으로

[0001]

서, 특히, 소결체의 가공 중에 있어서의 파손, 및 스퍼터링 성막 중에 있어서의 스퍼터링 타깃의 파손이나 크랙의 발생 등을 억제할 수 있음과 함께, 고밀도이며 저저항의 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 각종 방담용 투명 발열체로서도 이용되고 있다.
- [0003] 투명 도전막으로는, 안티몬이나 불소를 도펀트로서 함유하는 산화주석 (SnO_2), 알루미늄이나 갈륨을 도펀트로서 함유하는 산화아연 (ZnO), 및 주석을 도펀트로서 함유하는 산화인듐 (In_2O_3) 등이 알려져 있다. 특히, 주석을 도펀트로서 함유하는 산화인듐 (In_2O_3) 막, 즉, In-Sn-O 계의 막은 ITO (Indium tin oxide) 막으로 칭해지며, 저저항의 막이 용이하게 얻어지는 점에서 널리 사용되고 있다.
- [0004] 상기 투명 도전막의 제조 방법으로는, 직류 스퍼터링, 고주파 스퍼터링과 같은 스퍼터링법이 잘 사용되고 있다. 스퍼터링법은, 증기압이 낮은 재료의 성막이나 정밀한 막두께 제어를 필요로 할 때에 유효한 수법이며, 조작성이 매우 간편하기 때문에, 공업적으로 광범위하게 이용되고 있다.
- [0005] 이 스퍼터링법은, 박막의 원료로서 스퍼터링 타깃을 사용한다. 스퍼터링 타깃은, 성막하고자 하는 박막을 구성하고 있는 금속 원소를 함유하는 개체이며, 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 사용하며, 기관과 스퍼터링 타깃을 배치한 후, 진공 챔버를 고진공으로 하고, 그 후 아르곤 등의 회가스를 도입하고, 진공 챔버 내를 약 10 Pa 이하의 가스압으로 한다. 그리고, 기관을 양극으로 하고, 스퍼터링 타깃을 음극으로 하고, 양자 간에 글로우 방전을 일으켜 아르곤 플라즈마를 발생시키고, 플라즈마 중의 아르곤 양이온을 음극의 스퍼터링 타깃에 충돌시키고, 이로써 튀겨 날려지는 타깃의 성분 입자를 기관 상에 퇴적시켜 막을 형성하는 것이다.
- [0006] 그리고, 상기 투명 도전막을 제조하기 위해, 종래 ITO 등의 산화인듐계의 재료가 광범위하게 사용되고 있다. 그러나, 인듐 금속은, 지구 상에서 희소 금속인 점과 독성을 갖고 있기 때문에 환경이나 인체에 대하여 악영향이 우려되고 있어, 비인듐계의 재료가 요구되고 있다.
- [0007] 상기 비인듐계의 재료로는, 상기 서술한 바와 같이 알루미늄이나 갈륨을 도펀트로서 함유하는 산화아연 (ZnO) 계 재료, 및 안티몬이나 불소를 도펀트로서 함유하는 산화주석 (SnO_2) 계 재료가 알려져 있다. 그리고, 상기 산화아연 (ZnO) 계 재료의 투명 도전막은 스퍼터링법으로 공업적으로 제조되고 있지만, 내약품성 (내알칼리성, 내산성) 이 부족하거나 하는 결점을 갖는다. 한편, 산화주석 (SnO_2) 계 재료의 투명 도전막은 내약품성이 우수하기는 하지만, 고밀도이며 내구성이 있는 산화주석계 소결체 타깃을 제조하기 어렵기 때문에, 상기 투명 도전막을 스퍼터링법으로 제조하는 것에 어려움이 따르는 결점을 갖고 있었다.
- [0008] 그래서, 이들 결점을 개선하는 재료로서, 산화아연과 산화주석을 주성분으로 하는 소결체가 제안되어 있다. 예를 들어, 특허문헌 1 에는, SnO_2 상과 Zn_2SnO_4 상으로 이루어지고, 당해 Zn_2SnO_4 상의 평균 결정 입경이 1 ~ 10 μm 의 범위인 소결체가 기재되어 있다.
- [0009] 또, 특허문헌 2 에는, 평균 결정 입경이 4.5 μm 이하이고, $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용한 X 선 회절에 의한 Zn_2SnO_4 상에 있어서의 (222) 면, (400) 면의 적분 강도를 $I_{(222)}$, $I_{(400)}$ 으로 하였을 때, $I_{(222)}/[I_{(222)} + I_{(400)}]$ 으로 나타내는 배향도가 표준 (0.44) 보다 큰 0.52 이상으로 된 소결체가 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 2 에는, 상기 특성을 구비한 소결체를 제조하는 방법으로서, 당해 소결체 제조 공정을, 소성로 내에 산소를 함유하는 분위기 중에 있어서 800 $^{\circ}\text{C}$ ~ 1400 $^{\circ}\text{C}$ 의 조건으로 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, 이들 방법에서는, Zn 및 Sn 을 주성분으로 하는 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체에 있어서, 기계적 강도에 견디는 소결체 강도는 얻어지기는 하지만, 충분한 밀도나 도전성을 얻기 어려워, 양산 현장에서의 스퍼터링 성막에 필요해지는 특성으로는 만족스러운 것이 아니었다. 즉, 상압 소결법에 있어서, 소결체의 고밀도화나 도

전성이라는 점에 이르러서는 과제가 남아 있다.

선행기술문헌

특허문헌

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

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 이와 같은 요청에 주목하여 이루어진 것으로서, Zn 및 Sn 을 주성분으로 하고, 기계적 강도에 추가하여, 고밀도이며 저저항의 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체와 그 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.
- [0013] Zn 및 Sn 을 주성분으로 하는 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체는, 고밀도 또한 저저항과 같은 양 특성을 구비하는 것이 곤란한 재료로서, 조성을 변화시켜도 고밀도 또한 도전성이 우수한 산화물 소결체를 제조하는 것은 곤란하다. 소결체 밀도에 있어서, 배합비에 따라 다소의 밀도의 오르내림은 있지만, 도전성에 대해서는, $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상으로 매우 높은 비저항값을 나타내어 도전성이 부족하다.
- [0014] Zn 및 Sn 을 주성분으로 하는 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 제조에 있어서는, 1100 °C 부근에서부터 Zn_2SnO_4 라는 화합물이 생성되기 시작하고, 1450 °C 부근에서부터 Zn 의 휘발이 현저해진다. Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 밀도를 높이기 위해 고온에서 소성하면 Zn 의 휘발이 진행되기 때문에, 입계 확산이나 입 (粒) 끼리의 결합이 약해져, 고밀도의 산화물 소결체를 얻을 수 없다.
- [0015] 한편, 도전성에 대해서는, Zn_2SnO_4 , ZnO, SnO_2 가 도전성이 부족한 물질인 점에서, 배합비를 조정하여 화합물상 (相) 이나 ZnO, SnO_2 의 양을 조정하였다고 하더라도, 도전성을 대폭 개선할 수는 없다. 그 결과, Zn 및 Sn 을 주성분으로 하는 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체는, 양산 현장에서의 스퍼터링 성막에 필요해지는 특성인 소결체의 고밀도 및 고도전성을 얻을 수 없다.
- [0016] 즉, 본 발명이 과제로 하는 바는, Zn 의 휘발을 억제하면서, 입계 확산을 촉진시키고, 입끼리의 결합을 강하게 한 산화물 소결체에, 도전성을 개선하기 위한 수단을 실시함으로써, 상기 서술한 바와 같이 치밀하고 도전성이 우수한 Zn 및 Sn 을 주성분으로 하는 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0017] 그래서, 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명자들은, 소결체의 밀도와 도전성의 양 특성을 양립시키는 제조 조건을 탐색함과 함께, Zn_2SnO_4 라는 화합물 생성을 개시하는 1100 °C 에서부터 Zn 의 휘발이 현저해지는 1450 °C 의 온도 영역에서, 고밀도 및 고도전성이 우수한 Zn 및 Sn 을 주성분으로 하는 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 제조 방법에 대해 검토를 실시하였다.
- [0018] 그 결과, Sn 을 원자수 비 $\text{Sn}/(\text{Sn} + \text{Zn})$ 으로서 0.1 이상 0.9 이하의 비율로 함유하는 조건하, Si, Ti, Ge, In, Bi, Ce, Al, Ga 에서 선택되는 적어도 1 종 (즉 제 1 첨가 원소 M) 을 도펀트로서 첨가함으로써, 상대 밀도가 90 % 인 산화물 소결체를 얻을 수 있었다. 그러나, 밀도는 향상되었지만, 도전성은 개선되지 않았기 때문에, 도전성 개선을 위해, 추가로, Nb, Ta, W, Mo 중 어느 첨가 원소 (즉 제 2 첨가 원소 X) 를 첨가함으로써, 고밀도를 유지한 채로 도전성이 우수한 산화물 소결체의 제조가 가능해졌다. 또한, Sn 이 원자수 비 $\text{Sn}/(\text{Sn} + \text{Zn})$ 으로서 0.1 이상 0.33 이하의 비율로 함유되는 경우, 우르츠광형 결정 구조의 ZnO 상과 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상이 주성분이 되며, Sn 이 원자수 비 $\text{Sn}/(\text{Sn} + \text{Zn})$ 으로서 0.33 초과 0.9 이하의 비율로 함유되는 경우, 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상과 루틸형 결정 구조의 SnO_2 상이 주성분이 된다. 또, 적정한 양의 제 1 첨가 원소 M 과 제 2 첨가 원소 X 가 첨가된 경우, 이들 제 1 첨가 원소 M 과 제 2 첨가 원소 X 는, ZnO 상 중의 Zn, Zn_2SnO_4 상 중의 Zn 또는 Sn, SnO_2 상 중의 Sn 과 치환되어 고용되기 때문에, 우르츠광형 결정

구조의 ZnO 상, 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상, 및 루틸형 결정 구조의 SnO_2 상 이외의 화합물상은 형성되지 않는다. 본 발명은 이와 같은 기술적 발견에 의해 완성된 것이다.

[0019] 즉, 본 발명에 관련된 제 1 발명은,

[0020] Zn 및 Sn 을 주성분으로 하는 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체에 있어서,

[0021] Sn 을, 원자수 비 $Sn/(Sn + Zn)$ 으로서 0.1 이상 0.9 이하의 비율로 함유하고,

[0022] Si, Ti, Ge, In, Bi, Ce, Al 및 Ga 에서 선택된 적어도 1 종을 제 1 첨가 원소 M 으로 하고, 또한 Nb, Ta, W 및 Mo 에서 선택된 적어도 1 종을 제 2 첨가 원소 X 로 한 경우,

[0023] 제 1 첨가 원소 M 을, 전체 금속 원소의 총량에 대한 원자수 비 $M/(Sn + Zn + M + X)$ 로서 0.0001 이상 0.04 이하의 비율로 함유하고,

[0024] 제 2 첨가 원소 X 를, 전체 금속 원소의 총량에 대한 원자수 비 $X/(Sn + Zn + M + X)$ 로서 0.0001 이상 0.1 이하의 비율로 함유함과 함께,

[0025] 상대 밀도가 90 % 이상 또한 비저항이 $1 \Omega \cdot cm$ 이하인 것을 특징으로 한다.

[0026] 또, 본 발명에 관련된 제 2 발명은,

[0027] 제 1 발명에 기재된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체에 있어서,

[0028] $CuK\alpha$ 선을 사용한 X 선 회절에 의한 ZnO 상에 있어서의 (101) 면의 X 선 회절 피크 위치가 36.25 도 ~ 36.31 도, 및 Zn_2SnO_4 상에 있어서의 (311) 면의 X 선 회절 피크 위치가 34.32 도 ~ 34.42 도인 것을 특징으로 하며,

[0029] 제 3 발명은,

[0030] 제 1 발명에 기재된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체에 있어서,

[0031] $CuK\alpha$ 선을 사용한 X 선 회절에 의한 Zn_2SnO_4 상에 있어서의 (311) 면의 X 선 회절 피크 위치가 34.32 도 ~ 34.42 도, 및 SnO_2 상에 있어서의 (101) 면의 X 선 회절 피크 위치가 33.86 도 ~ 33.91 도인 것을 특징으로 하는 것이다.

[0032] 다음으로, 본 발명에 관련된 제 4 발명은,

[0033] 제 1 발명 ~ 제 3 발명 중 어느 하나에 기재된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 제조 방법에 있어서,

[0034] ZnO 분말과 SnO_2 분말, Si, Ti, Ge, In, Bi, Ce, Al 및 Ga 에서 선택된 적어도 1 종의 제 1 첨가 원소 M 을 함유하는 산화물 분말, Nb, Ta, W 및 Mo 에서 선택된 적어도 1 종의 제 2 첨가 원소 X 를 함유하는 산화물 분말을, 순수, 유기 바인더, 분산제와 혼합하여 얻어지는 슬러리를 건조시키고 또한 조립 (造粒) 하여 조립 분말을 제조하는 조립 분말 제조 공정과,

[0035] 상기 조립 분말을 가압 성형하여 성형체를 얻는 성형체 제조 공정과,

[0036] 소성로 내의 산소 농도가 70 체적% 이상인 분위기에 있어서, 1200 °C 이상 1450 °C 이하 또한 10 시간 이상 30 시간 이내의 조건으로 상기 성형체를 소성하여 소결체를 얻는 소결체 제조 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 것이다.

발명의 효과

[0037] 본 발명에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체에 있어서는, Sn 을 원자수 비 $Sn/(Sn + Zn)$ 으로서 0.1 이상 0.9 이하의 비율로 함유하는 조건을 만족하면, 어떠한 배합비여도, 상압 소결법에 의해 양산성이 우수한 고밀도 또한 저저항의 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻는 것이 가능해진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해 상세하게 설명한다.

[0039] 먼저, Sn 을 원자수 비 $Sn/(Sn + Zn)$ 으로서 0.1 이상 0.9 이하의 비율로 함유하고, Si, Ti, Ge, In, Bi, Ce, Al 및 Ga 에서 선택된 적어도 1 종의 제 1 첨가 원소 M 을 전체 금속 원소의 총량에 대한 원자수 비 $M/(Sn +$

Zn + M + X)로서 0.0001 이상 0.04 이하의 비율로 함유하고, 또한 Nb, Ta, W 및 Mo 에서 선택된 적어도 1 종의 제 2 첨가 원소 X 를 전체 금속 원소의 총량에 대한 원자수 비 $X/(Sn + Zn + M + X)$ 로서 0.0001 이상 0.1 이하의 비율로 함유하는 원료 분말을 조제하고, 그 원료 분말을 조립하여 얻은 조립 분말을 성형하여 성형체를 제조함과 함께, 산소 농도가 70 체적% 이상인 소성로 내 분위기에 있어서, 1200 °C 이상 1450 °C 이하 또한 10 시간 이상 30 시간 이내의 조건으로 상기 성형체를 소성함으로써, 상대 밀도가 90 % 이상이고 또한 비저항이 $1 \Omega \cdot cm$ 이하인 본 발명에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 제조하는 것이 가능해진다.

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

[0041] [첨가 원소]

[0042] Sn 을 원자수 비 $Sn/(Sn + Zn)$ 으로서 0.1 이상 0.9 이하의 비율로 함유하는 조건하, 제 1 첨가 원소 M 및 제 2 첨가 원소 X 를 요건으로 하고 있는 것은, 제 1 첨가 원소 M 만인 경우, 밀도는 향상되지만 저저항의 특성을 얻을 수 없다. 한편, 제 2 첨가 원소 X 만인 경우에는, 저저항이 되지만 고밀도가 얻어지지 않는다.

[0043] 즉, 제 1 첨가 원소 M 및 제 2 첨가 원소 X 를 첨가함으로써, 고밀도 또한 저저항의 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻는 것이 가능해진다.

[0044] (제 1 첨가 원소 M)

[0045] 산화물 소결체의 치밀화에는, Si, Ti, Ge, In, Bi, Ce, Al 및 Ga 에서 선택된 적어도 1 종의 제 1 첨가 원소 M 을 첨가함으로써, 고밀도화의 효과를 얻는 것이 가능해진다. 상기 제 1 첨가 원소 M 이, 입계 확산을 촉진시키고, 입끼리의 넥 성장을 도와, 입끼리의 결합을 강고하게 하여, 치밀화에 기여하고 있는 것으로 생각된다.

여기서, 제 1 첨가 원소를 M 으로 하고, 제 1 첨가 원소 M 의 전체 금속 원소의 총량에 대한 원자수 비 $M/(Sn + Zn + M + X)$ 를 0.0001 이상 0.04 이하로 하고 있는 것은, 상기 원자수 비 $M/(Sn + Zn + M + X)$ 가 0.0001 미만인 경우, 고밀도화의 효과가 나타나지 않기 때문이다 (비교예 9 참조). 한편, 상기 원자수 비 $M/(Sn + Zn + M + X)$ 가 0.04 를 초과한 경우, 후술하는 제 2 첨가 원소 X 를 첨가해도 산화물 소결체의 도전성은 높아지지 않는다 (비교예 10 참조). 또한, 다른 화합물, 예를 들어, SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , $ZnAl_2O_4$, $ZnSiO_4$, $Zn_2Ge_3O_8$, $ZnTa_2O_6$, $Ti_{0.5}Sn_{0.5}O_2$ 등의 화합물을 생성하는 등, 성막하였을 때에 원하는 막 특성이 얻어지지 않게 된다.

[0046] 이와 같이 제 1 첨가 원소 M 을 첨가한 것만으로는, 산화물 소결체의 밀도는 향상되지만, 도전성은 개선되지 않는다.

[0047] (제 2 첨가 원소)

[0048] Sn 을 원자수 비 $Sn/(Sn + Zn)$ 으로서 0.1 이상 0.9 이하의 비율로 함유하는 조건하, 상기 제 1 첨가 원소 M 을 첨가한 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체는 상기 서술한 바와 같이 밀도는 향상되지만 도전성에 과제가 남는다.

[0049] 그래서, Nb, Ta, W 및 Mo 에서 선택된 적어도 1 종의 제 2 첨가 원소 X 를 첨가한다. 제 2 첨가 원소 X 의 첨가에 의해 산화물 소결체의 고밀도를 유지한 채로 도전성이 개선된다. 또한, 제 2 첨가 원소 X 는, Nb, Ta, W, Mo 등 5 가 이상의 원소이다.

[0050] 첨가하는 양은, 제 2 첨가 원소 X 의 전체 금속 원소의 총량에 대한 원자수 비 $X/(Sn + Zn + M + X)$ 를 0.0001 이상 0.1 이하로 하는 것을 필요로 한다. 상기 원자수 비 $X/(Sn + Zn + M + X)$ 가 0.0001 미만인 경우, 도전성은 높아지지 않는다 (비교예 7 참조). 한편, 상기 원자수 비 $X/(Sn + Zn + M + X)$ 가 0.1 을 초과한 경우, 다른 화합물상, 예를 들어, Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , MoO_3 , $ZnTa_2O_6$, $ZnWO_4$, $ZnMoO_4$ 등의 화합물상을 생성하기 때문에 도전성을 악화시키게 된다 (비교예 8 참조).

[0051] (X 선 회절 피크)

[0052] 본 발명에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체에 있어서, 원자수 비 $Sn/(Sn + Zn)$ 이 0.1 이상 0.33 이하에서는, 상기 서술한 바와 같이 우르츠광형 결정 구조의 ZnO 상과 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상이 주성분이 되며, 원자수 비 $Sn/(Sn + Zn)$ 이 0.33 초과 0.9 이하에서는 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상과 루틸형 결정 구조의 SnO_2 상이 주성분이 된다. 또, 적정한 양의 제 1 첨가 원소 M 과 제 2 첨가 원소 X 는, ZnO 상 중의 Zn, Zn_2SnO_4 상 중의 Zn 또는 Sn, SnO_2 상 중의 Sn 과 치환되어 고용되므로, 우르츠광형 결정 구조의 ZnO 상, 스피넬

형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상, 및 루틸형 결정 구조의 SnO_2 상 이외의 다른 화합물상은 형성되지 않는다.

- [0053] 결정 구조는, 상기 산화물 소결체의 일부를 분쇄한 분말을 X 선 회절 분석하고, 얻어진 회절 피크를 해석함으로써 알 수 있다. 예를 들어, $CuK\alpha$ 선을 사용한 X 선 회절 분석에 있어서, 우르츠광형 ZnO (101) 면에 있어서의 표준의 회절 피크 위치는, ICDD 레퍼런스 코드 00-036-1451 에 의하면 36.253 도이다. 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 (311) 면에 있어서의 표준의 회절 피크 위치는, ICDD 레퍼런스 코드 00-041-1470 에 의하면 34.291 도이며, 루틸형 SnO_2 (101) 면에 있어서의 표준의 회절 피크 위치는, ICDD 레퍼런스 코드 00-041-1445 에 의하면 33.893 도이다.
- [0054] 그런데, 회절 피크의 위치는, 첨가 원소의 종류, 양, 소결 온도, 분위기, 유지 시간 등의 영향을 받아, 결정 중에 있어서의 첨가 원소의 치환 위치, 산소 결손 및 내부 응력 등으로부터, 결정 구조가 팽창, 수축 또는 변형되거나 하여 변화한다.
- [0055] 그리고, 본 발명에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체에 있어서, $CuK\alpha$ 선을 사용한 X 선 회절 분석에 의한 ZnO (101) 면의 회절 피크 위치는, 표준의 회절 피크 위치 36.253 도를 포함하는 36.25 도 ~ 36.31 도인 것이 바람직하다. 또, Zn_2SnO_4 (311) 면의 상기 회절 피크 위치는, 표준의 회절 피크 위치 34.291 도보다 고각도측인 34.32 도 ~ 34.42 도인 것이 바람직하고, SnO_2 (101) 면의 회절 피크 위치는, 표준의 회절 피크 위치 33.893 도를 포함하는 33.86 도 ~ 33.91 도인 것이 바람직하다. 이 범위를 벗어나면, ZnO , Zn_2SnO_4 및 SnO_2 결정의 팽창, 수축 또는 변형이 커져, 산화물 소결체의 균열, 소결 밀도의 저하, 도전성의 저하를 일으키는 경우가 있다.
- [0056] 이와 같이, 적정한 양의 제 1 첨가 원소 M 과 제 2 첨가 원소 X 를 첨가함으로써, 고밀도 또한 도전성이 우수한 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻는 것이 가능해진다.
- [0057] [성형체의 조성 조건]
- [0058] (노 내 분위기)
- [0059] 소결로 내에 있어서의 산소 농도가 70 체적% 이상인 분위기 중에 있어서, 성형체를 소성하는 것이 바람직하다. 이것은, ZnO , SnO_2 나 Zn_2SnO_4 화합물의 확산을 촉진시키고, 소결성을 향상시킴과 함께 도전성을 향상시키는 효과가 있기 때문이다. 고온역에서는, ZnO 나 Zn_2SnO_4 의 휘발을 억제하는 효과도 있다.
- [0060] 한편, 소결로 내에 있어서의 산소 농도가 70 체적% 미만인 경우, ZnO , SnO_2 나 Zn_2SnO_4 화합물의 확산이 쇠퇴된다. 또한, 고온역에서는, Zn 성분의 휘발이 촉진되어 치밀한 소결체를 제조할 수 없다 (비교예 3 참조).
- [0061] (소결 온도)
- [0062] 1200 ℃ 이상 1450 ℃ 이하로 하는 것이 바람직하다. 소결 온도가 1200 ℃ 미만인 경우 (비교예 4 참조), 온도가 지나치게 낮아, ZnO , SnO_2 , Zn_2SnO_4 화합물에 있어서의 소결의 입계 확산이 진행되지 않는다. 한편, 1450 ℃ 를 초과한 경우 (비교예 5 참조), 입계 확산이 촉진되어 소결은 진행되지만, 설령, 산소 농도가 70 체적% 이상인 노 내에서 소성해도, Zn 성분의 휘발을 억제할 수 없고, 소결체 내부에 공공을 크게 남기게 된다.
- [0063] (유지 시간)
- [0064] 10 시간 이상 30 시간 이내로 하는 것이 바람직하다. 10 시간을 하회하면, 소결이 불완전하기 때문에, 변형이나 휨이 큰 소결체가 됨과 함께, 입계 확산이 진행되지 않아, 소결이 진행되지 않는다. 이 결과, 치밀한 소결체를 제조할 수 없다 (비교예 6 참조). 한편, 30 시간을 상회하는 경우, 특별히 시간의 효과가 얻어지지 않기 때문에, 작업 효율의 악화나 고비용의 결과를 초래한다.
- [0065] 이와 같은 조건으로 얻어진 Zn 및 Sn 을 주성분으로 하는 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체는 도전성도 개선되어 있는 점에서, DC 스퍼터링으로의 성막이 가능해진다. 또, 특별한 제조 방법을 사용하고 있지 않기 때문에, 원통형 타겟에도 응용이 가능하다.
- [0066] 실시예
- [0067] 이하, 본 발명의 실시예에 대해 비교예를 들어 구체적으로 설명하는데, 본 발명에 관련된 기술적 범위가 하기 실시예의 기재 내용에 한정되지는 않으며, 본 발명에 적합한 범위에서 변경을 부가하여 실시하는 것도 당연히

가능하다.

[0068] [실시예 1]

[0069] 평균 입경 10 μm 이하의 SnO_2 분(粉)과, 평균 입경 10 μm 이하의 ZnO 분과, 제 1 첨가 원소 M 으로서 평균 입경 20 μm 이하의 Bi_2O_3 분, 및 제 2 첨가 원소 X 로서 평균 입경 20 μm 이하의 Ta_2O_5 분을 준비하였다.

[0070] Sn 과 Zn 의 원자수 비 $\text{Sn}/(\text{Sn} + \text{Zn})$ 이 0.5 가 되도록 SnO_2 분과 ZnO 분을 조합(調合)하고, 제 1 첨가 원소 M 의 원자수 비 $\text{Bi}/(\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Bi} + \text{Ta})$ 가 0.001, 제 2 첨가 원소 X 의 원자수 비 $\text{Ta}/(\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Bi} + \text{Ta})$ 가 0.001 이 되도록, Bi_2O_3 분과 Ta_2O_5 분을 조합하였다.

[0071] 그리고, 조합된 원료 분말과 순수, 유기 바인더, 분산제를 원료 분말 농도가 60 질량% 가 되도록 혼합 탱크에서 혼합하였다.

[0072] 다음으로, 경질 ZrO_2 볼이 투입된 비드 밀 장치(아시자와·파인텍 주식회사 제조, LMZ 형)를 사용하여, 원료 분말의 평균 입경이 1 μm 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 화공기 주식회사 제조, ODL-20 형)로 분무 및 건조시켜 조립분을 얻었다.

[0074] 다음으로, 얻어진 조립 분말을 고무형에 충전하고, 냉간 정수압 프레스로 294 MPa (3 ton/ cm^2)의 압력을 가하며 성형하고, 얻어진 직경 약 250 mm 의 성형체를 상압 소성로에 투입하고, 700 $^{\circ}\text{C}$ 까지 소결로 내에 공기(산소 농도 21 체적%)를 도입하였다. 소성로 내의 온도가 700 $^{\circ}\text{C}$ 가 된 것을 확인한 후, 산소 농도가 80 체적%가 되도록 산소를 도입하고, 1400 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온시키고, 또한 1400 $^{\circ}\text{C}$ 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 그라이딩 센터를 사용하여, 직경 200 mm, 두께 5 mm 로 가공을 실시하였다.

[0077] 이 가공체의 밀도를 아르키메데스법으로 측정한 결과, 상대 밀도는 99.7 % 였다. 또, 비저항을 4 탐침법으로 측정한 결과, 0.003 $\Omega \cdot \text{cm}$ 였다.

[0078] 다음으로, 이 가공체의 일부를 절단하고, 막자사발 분쇄에 의해 분말로 하였다. 이 분말에 대해 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용한 X 선 회절 장치[X'Pert-PRO (PANalytical 사 제조)]로 분석한 결과, 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상 및 루틸형 결정 구조의 SnO_2 상의 회절 피크만이 측정되고, 그 밖의 다른 화합물상의 회절 피크는 측정되지 않았다. Zn_2SnO_4 (311) 면의 회절 피크는 34.39 도이고, SnO_2 (101) 면의 회절 피크 위치는 33.89 도로서, 적정한 회절 피크 위치인 것이 확인되었다.

[0079] 이 결과를 표 1a, 표 1b, 표 1c 에 나타낸다.

[0080] [실시예 2]

[0081] Sn 과 Zn 의 원자수 비 $\text{Sn}/(\text{Sn} + \text{Zn})$ 이 0.1 이 되는 비율로 조합한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 2 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다. 실시예 1 과 동일하게, 분말의 X 선 회절 분석을 한 결과, 우르츠광형 ZnO 상 및 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상의 회절 피크만이 측정되고, 그 밖의 다른 화합물상의 회절 피크는 측정되지 않았다. ZnO (101) 면의 회절 피크 위치는 36.28 도, Zn_2SnO_4 (311) 면의 회절 피크 위치는 34.34 도로서, 적정한 회절 피크 위치인 것이 확인되었다. 또, 상대 밀도는 93.0 % 이고, 비저항값은 0.57 $\Omega \cdot \text{cm}$ 였다. 이 결과를 표 1a, 표 1b, 표 1c 에 나타낸다.

[0082] [실시예 3]

[0083] Sn 과 Zn 의 원자수 비 $\text{Sn}/(\text{Sn} + \text{Zn})$ 이 0.3 이 되는 비율로 조합한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 3 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다. 실시예 1 과 동일하게, 분말의 X 선 회절 분석을

한 결과, 우르츠광형 ZnO 상 및 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상의 회절 피크만이 측정되고, 그 밖의 다른 화합물상의 회절 피크는 측정되지 않았다. ZnO (101) 면의 회절 피크 위치는 36.26 도, Zn_2SnO_4 (311) 면의 회절 피크 위치는 34.41 도로서, 적절한 회절 피크 위치인 것이 확인되었다. 또, 상대 밀도는 94.2 % 이고, 비저항값은 $0.042 \Omega \cdot cm$ 였다. 이 결과를 표 1a, 표 1b, 표 1c 에 나타낸다.

[0084] [실시예 4]

[0085] Sn 과 Zn 의 원자수 비 $Sn/(Sn + Zn)$ 이 0.7 이 되는 비율로 조합한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 4 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다. 실시예 1 과 동일하게, 분말의 X 선 회절 분석을 한 결과, 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상 및 루틸형 결정 구조의 SnO_2 상의 회절 피크만이 측정되고, 그 밖의 다른 화합물상의 회절 피크는 측정되지 않았다. Zn_2SnO_4 (311) 면의 회절 피크 위치는 34.36 도이고, SnO_2 (101) 면의 회절 피크 위치는 33.87 도로서, 적절한 회절 피크 위치인 것이 확인되었다. 또, 상대 밀도는 99.7 % 이고, 비저항값은 $0.006 \Omega \cdot cm$ 였다. 이 결과를 표 1a, 표 1b, 표 1c 에 나타낸다.

[0086] [실시예 5]

[0087] Sn 과 Zn 의 원자수 비 $Sn/(Sn + Zn)$ 이 0.9 가 되는 비율로 조합한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 5 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다. 실시예 1 과 동일하게, 분말의 X 선 회절 분석을 한 결과, 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상 및 루틸형 결정 구조의 SnO_2 상의 회절 피크만이 측정되고, 그 밖의 다른 화합물상의 회절 피크는 측정되지 않았다. Zn_2SnO_4 (311) 면의 회절 피크 위치는 34.40 도이고, SnO_2 (101) 면의 회절 피크 위치는 33.90 도로서, 적절한 회절 피크 위치인 것이 확인되었다. 또, 상대 밀도는 92.7 % 이고, 비저항값은 $0.89 \Omega \cdot cm$ 였다. 이 결과를 표 1a, 표 1b, 표 1c 에 나타낸다.

[0088] [실시예 6]

[0089] 제 2 첨가 원소 X 의 원자수 비 $Ta/(Sn + Zn + Bi + Ta)$ 를 0.0001 의 비율이 되도록 조합한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 6 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다. 실시예 1 과 동일하게, 분말의 X 선 회절 분석을 한 결과, 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상 및 루틸형 결정 구조의 SnO_2 상의 회절 피크만이 측정되고, 그 밖의 다른 화합물상의 회절 피크는 측정되지 않았다. Zn_2SnO_4 (311) 면의 회절 피크 위치는 34.33 도이고, SnO_2 (101) 면의 회절 피크 위치는 33.87 도로서, 적절한 회절 피크 위치인 것이 확인되었다. 또, 상대 밀도는 98.5 % 이고, 비저항값은 $0.085 \Omega \cdot cm$ 였다. 결과를 표 1a, 표 1b, 표 1c 에 나타낸다.

[0090] [실시예 7]

[0091] 산소 농도를 100 체적% 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 7 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다. 실시예 1 과 동일하게, 분말의 X 선 회절 분석을 한 결과, 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상 및 루틸형 결정 구조의 SnO_2 상의 회절 피크만이 측정되고, 그 밖의 다른 화합물상의 회절 피크는 측정되지 않았다. Zn_2SnO_4 (311) 면의 회절 피크 위치는 34.42 도이고, SnO_2 (101) 면의 회절 피크 위치는 33.90 도로서, 적절한 회절 피크 위치인 것이 확인되었다. 또, 상대 밀도는 99.6 % 이고, 비저항값은 $0.013 \Omega \cdot cm$ 였다. 결과를 표 1a, 표 1b, 표 1c 에 나타낸다.

[0092] [실시예 8]

[0093] 제 2 첨가 원소 X 의 원자수 비 $Ta/(Sn + Zn + Bi + Ta)$ 를 0.1 이 되도록 조합하고, 유지 시간을 10 시간, 산소 농도를 70 체적% 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 8 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다. 실시예 1 과 동일하게, 분말의 X 선 회절 분석을 한 결과, 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상 및 루틸형 결정 구조의 SnO_2 상의 회절 피크만이 측정되고, 그 밖의 다른 화합물상의 회절 피크는 측정되지 않았다. Zn_2SnO_4 (311) 면의 회절 피크 위치는 34.37 도이고, SnO_2 (101) 면의 회절 피크 위치는 33.87 도로서, 적절한 회절 피크 위치인 것이 확인되었다. 또, 상대 밀도는 94.6 % 이고, 비저항값은 $0.023 \Omega \cdot cm$ 였다. 결과를 표 1a, 표 1b, 표 1c 에 나타낸다.

[0094] [실시예 9]

[0095] 제 1 첨가 원소 M 의 원자수 비 $Bi/(Sn + Zn + Bi + Ta)$ 를 0.0001 이 되도록 조합하고, 소결 온도를 1450 °C 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 9 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다.

실시예 1 과 동일하게, 분말의 X 선 회절 분석을 한 결과, 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상 및 루틸형 결정 구조의 SnO_2 상의 회절 피크만이 측정되고, 그 밖의 다른 화합물상의 회절 피크는 측정되지 않았다. Zn_2SnO_4 (311) 면의 회절 피크 위치는 34.35 도이고, SnO_2 (101) 면의 회절 피크 위치는 33.91 도로서, 적정한 회절 피크 위치인 것이 확인되었다. 또, 상대 밀도는 97.3 % 이고, 비저항값은 $0.08 \Omega \cdot cm$ 였다. 결과를 표 1a, 표 1b, 표 1c 에 나타낸다.

[0096] [실시예 10]

[0097] 제 1 첨가 원소 M 의 원자수 비 $Bi/(Sn + Zn + Bi + Ta)$ 를 0.04 가 되도록 조합하고, 소결 온도를 1200 °C 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 10 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다.

실시예 1 과 동일하게, 분말의 X 선 회절 분석을 한 결과, 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상 및 루틸형 결정 구조의 SnO_2 상의 회절 피크만이 측정되고, 그 밖의 다른 화합물상의 회절 피크는 측정되지 않았다. Zn_2SnO_4 (311) 면의 회절 피크 위치는 34.36 도이고, SnO_2 (101) 면의 회절 피크 위치는 33.88 도로서, 적정한 회절 피크 위치인 것이 확인되었다. 또, 상대 밀도는 96.4 % 이고, 비저항값은 $0.11 \Omega \cdot cm$ 였다. 결과를 표 1a, 표 1b, 표 1c 에 나타낸다.

[0098] [표 1a]

	제 1 첨가 원소 M	제 2 첨가 원소 X	원자수 비		
			$Sn/(Sn+Zn)$	$M/(Sn+Zn+M+X)$	$X/(Sn+Zn+M+X)$
실시예1	Bi_2O_3	Ta_2O_5	0.5	0.001	0.001
실시예2	Bi_2O_3	Ta_2O_5	0.1	0.001	0.001
실시예3	Bi_2O_3	Ta_2O_5	0.3	0.001	0.001
실시예4	Bi_2O_3	Ta_2O_5	0.7	0.001	0.001
실시예5	Bi_2O_3	Ta_2O_5	0.9	0.001	0.001
실시예6	Bi_2O_3	Ta_2O_5	0.5	0.001	0.0001
실시예7	Bi_2O_3	Ta_2O_5	0.5	0.001	0.001
실시예8	Bi_2O_3	Ta_2O_5	0.5	0.001	0.1
실시예9	Bi_2O_3	Ta_2O_5	0.5	0.0001	0.001
실시예10	Bi_2O_3	Ta_2O_5	0.5	0.04	0.001

[0099]

[0100] [표 1b]

	소결 온도 (°C)	유지 시간 (시간)	산소 농도 (체적%)	상대 밀도 (%)	비저항값 ($\Omega \cdot cm$)
실시예1	1400	15	80	99.7	0.003
실시예2	1400	15	80	93.0	0.57
실시예3	1400	15	80	94.2	0.042
실시예4	1400	15	80	99.7	0.006
실시예5	1400	15	80	92.7	0.89
실시예6	1400	15	80	98.5	0.085
실시예7	1400	15	100	99.6	0.013
실시예8	1400	10	70	94.6	0.023
실시예9	1450	15	80	97.3	0.08
실시예10	1200	15	80	96.4	0.11

[0101]

[0102] [표 1c]

	X선 회절 피크 위치 (도)		
	ZnO(101)	Zn ₂ SnO ₄ (311)	SnO ₂ (101)
실시예1	-	34.39	33.89
실시예2	36.28	34.34	-
실시예3	36.26	34.41	-
실시예4	-	34.36	33.87
실시예5	-	34.40	33.90
실시예6	-	34.33	33.87
실시예7	-	34.42	33.90
실시예8	-	34.37	33.87
실시예9	-	34.35	33.91
실시예10	-	34.36	33.88

[0103]

[0104] [실시예 11 ~ 17]

[0105] 제 1 첨가 원소 M 으로서, SiO₂ 분 (실시예 11), TiO₂ 분 (실시예 12), GeO₂ 분 (실시예 13), In₂O₃ 분 (실시예 14), CeO₂ 분 (실시예 15), Al₂O₃ 분 (실시예 16), Ga₂O₃ 분 (실시예 17) 을 사용하고, 제 1 첨가 원소 M 의 원자수 비 M/(Sn + Zn + M + Ta) 를 0.04 로 하고, 제 2 첨가 원소 X 로서 실시예 1 과 동일한 Ta₂O₅ 분을 사용하고, 제 2 첨가 원소 X 의 원자수 비 Ta/(Sn + Zn + M + Ta) 를 0.1 이 되는 비율로 조합한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 11 ~ 17 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다.

[0106] 그리고, 각 실시예에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 X 선 회절 분석은, 모두 스피넬형 결정 구조의 Zn₂SnO₄ 상 및 루틸형 결정 구조의 SnO₂ 상의 회절 피크만이 측정되고, 그 밖의 다른 화합물상의 회절 피크는 측정되지 않았다. 또, 각 실시예에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 Zn₂SnO₄ (311) 면과 SnO₂ (101) 면의 회절 피크 위치는, 각각 34.32 도, 33.87 도 (실시예 11), 34.36 도, 33.90 도 (실시예 12), 34.40 도, 33.86 도 (실시예 13), 34.32 도, 33.88 도 (실시예 14), 34.34 도, 33.91 도 (실시예 15), 34.35 도, 33.86 도 (실시예 16), 및 34.38 도, 33.91 도 (실시예 17) 로서, 적정한 회절 피크 위치인 것이 확인되었다. 결과를 표 2a, 표 2b, 표 2c 에 나타낸다.

[0107] 또, 각 실시예에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 상대 밀도와 비저항값은, 각각 94.5 %, 0.08 Ω · cm (실시예 11), 95.1 %, 0.21 Ω · cm (실시예 12), 97.0 %, 0.011 Ω · cm (실시예 13), 96.1 %, 0.048 Ω · cm (실시예 14), 94.8 %, 0.013 Ω · cm (실시예 15), 94.6 %, 0.18 Ω · cm (실시예 16), 및 95.3 %, 0.48 Ω · cm (실시예 17) 였다. 결과를 표 2a, 표 2b, 표 2c 에 나타낸다.

[0108] [실시예 18 ~ 24]

[0109] 제 1 첨가 원소 M 으로서, SiO₂ 분 (실시예 18), TiO₂ 분 (실시예 19), GeO₂ 분 (실시예 20), In₂O₃ 분 (실시예 21), CeO₂ 분 (실시예 22), Al₂O₃ 분 (실시예 23), Ga₂O₃ 분 (실시예 24) 을 사용하고, 제 1 첨가 원소 M 의 원자수 비 M/(Sn + Zn + M + Ta) 를 0.0001 로 하고, 제 2 첨가 원소 X 로서 실시예 1 과 동일한 Ta₂O₅ 분을 사용하고, 제 2 첨가 원소 X 의 원자수 비 Ta/(Sn + Zn + M + Ta) 를 0.1 이 되는 비율로 조합한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 18 ~ 24 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다.

[0110] 그리고, 각 실시예에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 X 선 회절 분석은, 모두 스피넬형 결정 구조의 Zn₂SnO₄ 상 및 루틸형 결정 구조의 SnO₂ 상의 회절 피크만이 측정되고, 그 밖의 다른 화합물상의 회절 피크는 측정되지 않았다. 또, 각 실시예에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 Zn₂SnO₄ (311) 면과 SnO₂ (101) 면의 회절 피크 위치는, 각각 34.33 도, 33.89 도 (실시예 18), 34.32 도, 33.90 도 (실시예 19), 34.41 도, 33.88 도 (실시예 20), 34.39 도, 33.87 도 (실시예 21), 34.42 도, 33.89 도 (실시예 22), 34.37 도, 33.89 도 (실시예 23), 및 34.38 도, 33.88 도 (실시예 24) 로서, 적정한 회절 피크 위치인 것이 확인되었다. 결과를 표 2a,

표 2b, 표 2c 에 나타낸다.

- [0111] 또, 각 실시예에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 상대 밀도와 비저항값은, 각각 93.3 %, 0.011 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 18), 96.1 %, 0.07 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 19), 95.0 %, 0.021 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 20), 94.6 %, 0.053 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 21), 96.1 %, 0.08 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 22), 95.2 %, 0.14 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 23), 및 96.0 %, 0.066 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 24) 였다. 결과를 표 2a, 표 2b, 표 2c 에 나타낸다.
- [0112] [실시예 25 ~ 31]
- [0113] 제 1 첨가 원소 M 으로서, SiO_2 분 (실시예 25), TiO_2 분 (실시예 26), GeO_2 분 (실시예 27), In_2O_3 분 (실시예 28), CeO_2 분 (실시예 29), Al_2O_3 분 (실시예 30), Ga_2O_3 분 (실시예 31) 을 사용하고, 제 1 첨가 원소 M 의 원자수 비 $M/(\text{Sn} + \text{Zn} + \text{M} + \text{Ta})$ 를 0.04 로 하고, 제 2 첨가 원소 X 로서 실시예 1 과 동일한 Ta_2O_5 분을 사용하고, 제 2 첨가 원소 X 의 원자수 비 $\text{Ta}/(\text{Sn} + \text{Zn} + \text{M} + \text{Ta})$ 를 0.0001 이 되는 비율로 조합한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 25 ~ 31 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다.
- [0114] 그리고, 각 실시예에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 X 선 회절 분석은, 모두 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상 및 루틸형 결정 구조의 SnO_2 상의 회절 피크만이 측정되고, 그 밖의 다른 화합물상의 회절 피크는 측정되지 않았다. 또, 각 실시예에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 Zn_2SnO_4 (311) 면과 SnO_2 (101) 면의 회절 피크 위치는, 각각 34.32 도, 33.91 도 (실시예 25), 34.37 도, 33.86 도 (실시예 26), 34.42 도, 33.91 도 (실시예 27), 34.34 도, 33.88 도 (실시예 28), 34.40 도, 33.91 도 (실시예 29), 34.34 도, 33.86 도 (실시예 30), 및 34.38 도, 33.90 도 (실시예 31) 로서, 적정한 회절 피크 위치인 것이 확인되었다. 결과를 표 2a, 표 2b, 표 2c 에 나타낸다.
- [0115] 또, 각 실시예에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 상대 밀도와 비저항값은, 각각 97.6 %, 0.092 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 25), 97.9 %, 0.0082 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 26), 97.9 %, 0.0033 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 27), 97.5 %, 0.0032 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 28), 98.7 %, 0.009 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 29), 97.0 %, 0.0054 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 30), 및 99.1 %, 0.009 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 31) 였다. 결과를 표 2a, 표 2b, 표 2c 에 나타낸다.
- [0116] [실시예 32 ~ 38]
- [0117] 제 1 첨가 원소 M 으로서, SiO_2 분 (실시예 32), TiO_2 분 (실시예 33), GeO_2 분 (실시예 34), In_2O_3 분 (실시예 35), CeO_2 분 (실시예 36), Al_2O_3 분 (실시예 37), Ga_2O_3 분 (실시예 38) 을 사용하고, 제 1 첨가 원소 M 의 원자수 비 $M/(\text{Sn} + \text{Zn} + \text{M} + \text{Ta})$ 를 0.0001 로 하고, 제 2 첨가 원소 X 로서 실시예 1 과 동일한 Ta_2O_5 분을 사용하고, 제 2 첨가 원소 X 의 원자수 비 $\text{Ta}/(\text{Sn} + \text{Zn} + \text{M} + \text{Ta})$ 를 0.0001 이 되는 비율로 조합한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 32 ~ 38 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다.
- [0118] 그리고, 각 실시예에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 X 선 회절 분석은, 모두 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상 및 루틸형 결정 구조의 SnO_2 상의 회절 피크만이 측정되고, 그 밖의 다른 화합물상의 회절 피크는 측정되지 않았다. 또, 각 실시예에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 Zn_2SnO_4 (311) 면과 SnO_2 (101) 면의 회절 피크 위치는, 각각 34.36 도, 33.91 도 (실시예 32), 34.35 도, 33.87 도 (실시예 33), 34.42 도, 33.87 도 (실시예 34), 34.42 도, 33.86 도 (실시예 35), 34.41 도, 33.90 도 (실시예 36), 34.32 도, 33.87 도 (실시예 37), 및 34.40 도, 33.88 도 (실시예 38) 로서, 적정한 회절 피크 위치인 것이 확인되었다. 결과를 표 2a, 표 2b, 표 2c 에 나타낸다.
- [0119] 또, 각 실시예에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 상대 밀도와 비저항값은, 각각 98.0 %, 0.013 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 32), 97.5 %, 0.0021 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 33), 97.8 %, 0.012 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 34), 97.9 %, 0.027 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 35), 98.0 %, 0.0053 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 36), 98.5 %, 0.0066 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 37), 98.8 %, 0.0084 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 38) 였다. 결과를 표 2a, 표 2b, 표 2c 에 나타낸다.

[0120] [표 2a]

	제 1 첨가 원소 M	제 2 첨가 원소 X	원자수 비		
			Sn/(Sn+Zn)	M/(Sn+Zn+M+X)	X/(Sn+Zn+M+X)
실시예11	SiO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.1
실시예12	TiO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.1
실시예13	GeO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.1
실시예14	In ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.1
실시예15	CeO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.1
실시예16	Al ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.1
실시예17	Ga ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.1
실시예18	SiO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.1
실시예19	TiO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.1
실시예20	GeO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.1
실시예21	In ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.1
실시예22	CeO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.1
실시예23	Al ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.1
실시예24	Ga ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.1
실시예25	SiO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.0001
실시예26	TiO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.0001
실시예27	GeO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.0001
실시예28	In ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.0001
실시예29	CeO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.0001
실시예30	Al ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.0001
실시예31	Ga ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.04	0.0001
실시예32	SiO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.0001
실시예33	TiO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.0001
실시예34	GeO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.0001
실시예35	In ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.0001
실시예36	CeO ₂	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.0001
실시예37	Al ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.0001
실시예38	Ga ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.0001

[0121]

[0122] [표 2b]

	소결 온도 (°C)	유지 시간 (시간)	산소 농도 (체적 %)	상대 밀도 (%)	비저항값 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
실시예11	1400	15	80	94.5	0.08
실시예12	1400	15	80	95.1	0.21
실시예13	1400	15	80	97.0	0.011
실시예14	1400	15	80	96.1	0.048
실시예15	1400	15	80	94.8	0.013
실시예16	1400	15	80	94.6	0.18
실시예17	1400	15	80	95.3	0.48
실시예18	1400	15	80	93.3	0.011
실시예19	1400	15	80	96.1	0.07
실시예20	1400	15	80	95.0	0.021
실시예21	1400	15	80	94.6	0.053
실시예22	1400	15	80	96.1	0.08
실시예23	1400	15	80	95.2	0.14
실시예24	1400	15	80	96.0	0.066
실시예25	1400	15	80	97.6	0.092
실시예26	1400	15	80	97.9	0.0082
실시예27	1400	15	80	97.9	0.0033
실시예28	1400	15	80	97.5	0.0032
실시예29	1400	15	80	98.7	0.009
실시예30	1400	15	80	97.0	0.0054
실시예31	1400	15	80	99.1	0.009
실시예32	1400	15	80	98.0	0.013
실시예33	1400	15	80	97.5	0.0021
실시예34	1400	15	80	97.8	0.012
실시예35	1400	15	80	97.9	0.027
실시예36	1400	15	80	98.0	0.0053
실시예37	1400	15	80	98.5	0.0066
실시예38	1400	15	80	98.8	0.0084

[0123]

[0124] [표 2c]

	X선 회절 피크 위치 (도)		
	ZnO(101)	Zn ₂ SnO ₄ (311)	SnO ₂ (101)
실시예11	-	34.32	33.87
실시예12	-	34.36	33.90
실시예13	-	34.40	33.86
실시예14	-	34.32	33.88
실시예15	-	34.34	33.91
실시예16	-	34.35	33.86
실시예17	-	34.38	33.91
실시예18	-	34.33	33.89
실시예19	-	34.32	33.90
실시예20	-	34.41	33.88
실시예21	-	34.39	33.87
실시예22	-	34.42	33.89
실시예23	-	34.37	33.89
실시예24	-	34.38	33.88
실시예25	-	34.32	33.91
실시예26	-	34.37	33.86
실시예27	-	34.42	33.91
실시예28	-	34.34	33.88
실시예29	-	34.40	33.91
실시예30	-	34.34	33.86
실시예31	-	34.38	33.90
실시예32	-	34.36	33.91
실시예33	-	34.35	33.87
실시예34	-	34.42	33.87
실시예35	-	34.42	33.86
실시예36	-	34.41	33.90
실시예37	-	34.32	33.87
실시예38	-	34.40	33.88

[0125]

[0126] [실시예 39 ~ 41]

[0127] 제 1 첨가 원소 M 으로서 실시예 1 과 동일한 Bi₂O₃ 분을 사용하고, 제 1 첨가 원소 M 의 원자수 비 Bi/(Sn + Zn + Bi + X) 를 0.04 로 하고, 제 2 첨가 원소 X 로서, Nb₂O₅ 분 (실시예 39), WO₃ 분 (실시예 40), MoO₃ 분 (실시예 41) 을 사용하고, 제 2 첨가 원소 X 의 원자수 비 X/(Sn + Zn + Bi + X) 를 0.1 이 되는 비율로 조합한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 39 ~ 41 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다.

[0128] 그리고, 각 실시예에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 X 선 회절 분석은, 모두 스피넬형 결정 구조의 Zn₂SnO₄ 상 및 루틸형 결정 구조의 SnO₂ 상의 회절 피크만이 측정되고, 그 밖의 다른 화합물상의 회절 피크는 측정되지 않았다. 또, 각 실시예에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 Zn₂SnO₄ (311) 면과 SnO₂ (101) 면의 회절 피크 위치는, 각각 34.40 도, 33.89 도 (실시예 39), 34.35 도, 33.90 도 (실시예 40), 및 34.39 도, 33.86 도 (실시예 41) 로서, 적정한 회절 피크 위치인 것이 확인되었다. 결과를 표 3a, 표 3b, 표 3c 에 나타낸다.

[0129] 또, 각 실시예에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 상대 밀도와 비저항값은, 각각 97.7 %, 0.029 Ω · cm (실시예 39), 95.9 %, 0.069 Ω · cm (실시예 40), 및 96.9 %, 0.19 Ω · cm (실시예 41) 였다. 결과를 표 3a, 표 3b, 표 3c 에 나타낸다.

[0130] [실시예 42 ~ 44]

- [0131] 제 1 첨가 원소 M 으로서 실시예 1 과 동일한 Bi_2O_3 분을 사용하고, 제 1 첨가 원소 M 의 원자수 비 $\text{Bi}/(\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Bi} + \text{X})$ 를 0.0001 로 하고, 제 2 첨가 원소 X 로서, Nb_2O_5 분 (실시예 42), WO_3 분 (실시예 43), MoO_3 분 (실시예 44) 을 사용하고, 제 2 첨가 원소 X 의 원자수 비 $\text{X}/(\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Bi} + \text{X})$ 를 0.1 이 되는 비율로 조합한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 42 ~ 44 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다.
- [0132] 그리고, 각 실시예에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 X 선 회절 분석은, 모두 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상 및 루틸형 결정 구조의 SnO_2 상의 회절 피크만이 측정되고, 그 밖의 다른 화합물상의 회절 피크는 측정되지 않았다. 또, 각 실시예에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 Zn_2SnO_4 (311) 면과 SnO_2 (101) 면의 회절 피크 위치는, 각각 34.32 도, 33.89 도 (실시예 42), 34.34 도, 33.87 도 (실시예 43), 및 34.39 도, 33.90 도 (실시예 44) 로서, 적정한 회절 피크 위치인 것이 확인되었다. 결과를 표 3a, 표 3b, 표 3c 에 나타낸다.
- [0133] 또, 각 실시예에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 상대 밀도와 비저항값은, 각각 94.8 %, 0.021 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 42), 96.6 %, 0.0096 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 43), 및 95.6 %, 0.0092 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 44) 였다. 결과를 표 3a, 표 3b, 표 3c 에 나타낸다.
- [0134] [실시예 45 ~ 47]
- [0135] 제 1 첨가 원소 M 으로서 실시예 1 과 동일한 Bi_2O_3 분을 사용하고, 제 1 첨가 원소 M 의 원자수 비 $\text{Bi}/(\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Bi} + \text{X})$ 를 0.04 로 하고, 제 2 첨가 원소 X 로서, Nb_2O_5 분 (실시예 45), WO_3 분 (실시예 46), MoO_3 분 (실시예 47) 을 사용하고, 제 2 첨가 원소 X 의 원자수 비 $\text{X}/(\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Bi} + \text{X})$ 를 0.0001 이 되는 비율로 조합한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 45 ~ 47 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다.
- [0136] 그리고, 각 실시예에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 X 선 회절 분석은, 모두 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상 및 루틸형 결정 구조의 SnO_2 상의 회절 피크만이 측정되고, 그 밖의 다른 화합물상의 회절 피크는 측정되지 않았다. 또, 각 실시예에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 Zn_2SnO_4 (311) 면과 SnO_2 (101) 면의 회절 피크 위치는, 각각 34.36 도, 33.86 도 (실시예 45), 34.42 도, 33.88 도 (실시예 46), 및 34.34 도, 33.90 도 (실시예 47) 로서, 적정한 회절 피크 위치인 것이 확인되었다. 결과를 표 3a, 표 3b, 표 3c 에 나타낸다.
- [0137] 또, 각 실시예에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 상대 밀도와 비저항값은, 각각 98.1 %, 0.022 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 45), 97.6 %, 0.0066 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 46), 및 97.7 %, 0.0077 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 47) 였다. 결과를 표 3a, 표 3b, 표 3c 에 나타낸다.
- [0138] [실시예 48 ~ 50]
- [0139] 제 1 첨가 원소 M 으로서 실시예 1 과 동일한 Bi_2O_3 분을 사용하고, 제 1 첨가 원소 M 의 원자수 비 $\text{Bi}/(\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Bi} + \text{X})$ 를 0.0001 로 하고, 제 2 첨가 원소 X 로서, Nb_2O_5 분 (실시예 48), WO_3 분 (실시예 49), MoO_3 분 (실시예 50) 을 사용하고, 제 2 첨가 원소 X 의 원자수 비 $\text{X}/(\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Bi} + \text{X})$ 를 0.0001 이 되는 비율로 조합한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 48 ~ 50 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다.
- [0140] 그리고, 각 실시예에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 X 선 회절 분석은, 모두 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상 및 루틸형 결정 구조의 SnO_2 상의 회절 피크만이 측정되고, 그 밖의 다른 화합물상의 회절 피크는 측정되지 않았다. 또, 각 실시예에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 Zn_2SnO_4 (311) 면과 SnO_2 (101) 면의 회절 피크 위치는, 각각 34.35 도, 33.88 도 (실시예 48), 34.41 도, 33.87 도 (실시예 49), 및 34.33 도, 33.88 도 (실시예 50) 로서, 적정한 회절 피크 위치인 것이 확인되었다. 결과를 표 3a, 표 3b, 표 3c 에 나타낸다.
- [0141] 또, 각 실시예에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체의 상대 밀도와 비저항값은, 각각 95.5 %, 0.0099 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 48), 97.3 %, 0.0074 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 49), 및 97.4 %, 0.009 $\Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 50) 였다. 결과를 표 3a, 표 3b, 표 3c 에 나타낸다.

[0142] [표 3a]

	제 1 첨가 원소 M	제 2 첨가 원소 X	원자수 비		
			Sn/(Sn+Zn)	M/(Sn+Zn+M+X)	X/(Sn+Zn+M+X)
실시예39	Bi ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	0.5	0.04	0.1
실시예40	Bi ₂ O ₃	WO ₃	0.5	0.04	0.1
실시예41	Bi ₂ O ₃	MoO ₃	0.5	0.04	0.1
실시예42	Bi ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.1
실시예43	Bi ₂ O ₃	WO ₃	0.5	0.0001	0.1
실시예44	Bi ₂ O ₃	MoO ₃	0.5	0.0001	0.1
실시예45	Bi ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	0.5	0.04	0.0001
실시예46	Bi ₂ O ₃	WO ₃	0.5	0.04	0.0001
실시예47	Bi ₂ O ₃	MoO ₃	0.5	0.04	0.0001
실시예48	Bi ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	0.5	0.0001	0.0001
실시예49	Bi ₂ O ₃	WO ₃	0.5	0.0001	0.0001
실시예50	Bi ₂ O ₃	MoO ₃	0.5	0.0001	0.0001

[0143]

[0144] [표 3b]

	소결 온도 (°C)	유지 시간 (시간)	산소 농도 (체적%)	상대 밀도 (%)	비저항값 (Ω·cm)
실시예39	1400	15	80	97.7	0.029
실시예40	1400	15	80	95.9	0.069
실시예41	1400	15	80	96.9	0.19
실시예42	1400	15	80	94.8	0.021
실시예43	1400	15	80	96.6	0.0096
실시예44	1400	15	80	95.6	0.0092
실시예45	1400	15	80	98.1	0.022
실시예46	1400	15	80	97.6	0.0066
실시예47	1400	15	80	97.7	0.0077
실시예48	1400	15	80	95.5	0.0099
실시예49	1400	15	80	97.3	0.0074
실시예50	1400	15	80	97.4	0.009

[0145]

[0146] [표 3c]

	X선 회절 피크 위치 (도)		
	ZnO(101)	Zn ₂ SnO ₄ (311)	SnO ₂ (101)
실시예39	-	34.40	33.89
실시예40	-	34.35	33.90
실시예41	-	34.39	33.86
실시예42	-	34.32	33.89
실시예43	-	34.34	33.87
실시예44	-	34.39	33.90
실시예45	-	34.36	33.86
실시예46	-	34.42	33.88
실시예47	-	34.34	33.90
실시예48	-	34.35	33.88
실시예49	-	34.41	33.87
실시예50	-	34.33	33.88

[0147]

[0148] [비교예 1]

[0149] Sn 과 Zn 의 원자수 비 Sn/(Sn + Zn) 이 0.05 가 되는 비율로 조합한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 비교예 1 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다.

[0150] 비교예 1 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체에 대해, 실시예 1 과 동일하게, X 선 회절 분석한 결과, 우르츠 광형 ZnO 상 및 스피넬형 결정 구조의 Zn₂SnO₄ 상만의 회절 피크가 측정되고, 다른 화합물상의 회절 피크는 측정되지 않았지만, ZnO (101) 면의 회절 피크 위치는 36.24 도, Zn₂SnO₄ (311) 면의 회절 피크 위치는 34.33 도로서, ZnO (101) 면의 회절 피크 위치가 적절한 위치에서 벗어났다. 또, 상대 밀도와 비저항값을 측정한 결과, 상대 밀도는 88.0 %, 비저항값은 500 Ω·cm 로서, 상대 밀도 90 % 이상 또한 비저항 1 Ω·cm 이하의 특성을 달성할 수 없는 것이 확인되었다. 결과를 표 4a, 표 4b, 표 4c 에 나타낸다.

[0151] [비교예 2]

[0152] Sn 과 Zn 의 원자수 비 Sn/(Sn + Zn) 이 0.95 가 되는 비율로 조합한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 비교예 2 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다.

[0153] 비교예 2 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체에 대해, 실시예 1 과 동일하게, X 선 회절 분석한 결과, 스피넬형 결정 구조의 Zn₂SnO₄ 상 및 루틸형 결정 구조의 SnO₂ 상만의 회절 피크가 측정되고, 다른 화합물상의 회절 피크는 측정되지 않았지만, Zn₂SnO₄ (311) 면의 회절 피크 위치는 34.33 도, SnO₂ (101) 면의 회절 피크 위치는 33.92 도로서, SnO₂ (101) 면의 회절 피크 위치가 적절한 위치에서 벗어났다. 또, 상대 밀도와 비저항값을 측정한 결과, 상대 밀도는 86.0 %, 비저항값은 700 Ω·cm 로서, 상대 밀도 90 % 이상 또한 비저항 1 Ω·cm 이하의 특성을 달성할 수 없는 것이 확인되었다. 결과를 표 4a, 표 4b, 표 4c 에 나타낸다.

[0154] [비교예 3]

[0155] 1400 ℃ 에서의 소결시에 노 내 산소 농도를 68 체적% 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 비교예 3 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다.

[0156] 비교예 3 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체에 대해 X 선 회절 분석한 결과, 스피넬형 결정 구조의 Zn₂SnO₄ 상 및 루틸형 결정 구조의 SnO₂ 상만의 회절 피크가 측정되고, 다른 화합물상의 회절 피크는 측정되지 않았지만, Zn₂SnO₄ (311) 면의 회절 피크 위치는 34.39 도, SnO₂ (101) 면의 회절 피크 위치는 33.93 도로서, SnO₂ (101) 면의 회절 피크 위치가 적절한 위치에서 벗어났다. 또, 상대 밀도와 비저항값을 측정한 결과, 상대 밀도는 87.3 %, 비저항값은 53000 Ω·cm 로서, 상대 밀도 90 % 이상 또한 비저항 1 Ω·cm 이하의 특성을 달성할 수 없는 것이 확인되었다. 결과를 표 4a, 표 4b, 표 4c 에 나타낸다.

- [0157] [비교예 4]
- [0158] 소결 온도를 1170 °C 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 비교예 4 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다.
- [0159] 비교예 4 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체에 대해 X 선 회절 분석한 결과, 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상 및 루틸형 결정 구조의 SnO_2 상만의 회절 피크가 측정되고, 다른 화합물상의 회절 피크는 측정되지 않았지만, Zn_2SnO_4 (311) 면의 회절 피크 위치는 34.29 도, SnO_2 (101) 면의 회절 피크 위치는 33.88 도로서, Zn_2SnO_4 (311) 면의 회절 피크 위치가 적절한 위치에서 벗어났다. 또, 상대 밀도와 비저항값을 측정한 결과, 상대 밀도는 82.2 %, 비저항값은 61000 $\Omega \cdot cm$ 로서, 상대 밀도 90 % 이상 또한 비저항 1 $\Omega \cdot cm$ 이하의 특성을 달성할 수 없는 것이 확인되었다. 결과를 표 4a, 표 4b, 표 4c 에 나타낸다.
- [0160] [비교예 5]
- [0161] 소결 온도를 1500 °C 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 비교예 5 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다.
- [0162] 비교예 5 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체에 대해 X 선 회절 분석한 결과, 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상 및 루틸형 결정 구조의 SnO_2 상만의 회절 피크가 측정되고, 다른 화합물상의 회절 피크는 측정되지 않았지만, Zn_2SnO_4 (311) 면의 회절 피크 위치는 34.34 도, SnO_2 (101) 면의 회절 피크 위치는 33.95 도로서, SnO_2 (101) 면의 회절 피크 위치가 적절한 위치에서 벗어났다. 또, 상대 밀도와 비저항값을 측정한 결과, 상대 밀도는 88.6 %, 비저항값은 6 $\Omega \cdot cm$ 로서, 상대 밀도 90 % 이상 또한 비저항 1 $\Omega \cdot cm$ 이하의 특성을 달성할 수 없는 것이 확인되었다. 결과를 표 4a, 표 4b, 표 4c 에 나타낸다.
- [0163] [비교예 6]
- [0164] 1400 °C 에서의 소결의 유지 시간을 8 시간으로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 비교예 6 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다.
- [0165] 비교예 6 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체에 대해 X 선 회절 분석한 결과, 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상 및 루틸형 결정 구조의 SnO_2 상만의 회절 피크가 측정되고, 다른 화합물상의 회절 피크는 측정되지 않았지만, Zn_2SnO_4 (311) 면의 회절 피크 위치는 34.33 도, SnO_2 (101) 면의 회절 피크 위치는 33.83 도로서, SnO_2 (101) 면의 회절 피크 위치가 적절한 위치에서 벗어났다. 또, 상대 밀도와 비저항값을 측정한 결과, 상대 밀도는 80.6 %, 비저항값은 800000 $\Omega \cdot cm$ 로서, 상대 밀도 90 % 이상 또한 비저항 1 $\Omega \cdot cm$ 이하의 특성을 달성할 수 없는 것이 확인되었다. 결과를 표 4a, 표 4b, 표 4c 에 나타낸다.
- [0166] [비교예 7]
- [0167] 제 2 첨가 원소 X 의 원자수 비 $Ta/(Sn + Zn + Bi + Ta)$ 를 0.00009 가 되는 비율로 조합한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 비교예 7 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다.
- [0168] 비교예 7 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체에 대해 X 선 회절 분석한 결과, 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상 및 루틸형 결정 구조의 SnO_2 상만의 회절 피크가 측정되고, 다른 화합물상의 회절 피크는 측정되지 않았지만, Zn_2SnO_4 (311) 면의 회절 피크 위치는 34.30 도, SnO_2 (101) 면의 회절 피크 위치는 33.84 도로서, Zn_2SnO_4 (311) 면과 SnO_2 (101) 면은 모두 적절한 회절 피크의 위치에서 벗어났다. 또, 상대 밀도와 비저항값을 측정한 결과, 상대 밀도는 98.3 %, 비저항값은 120 $\Omega \cdot cm$ 로서, 상대 밀도 90 % 이상의 특성은 달성할 수 있었지만, 비저항 1 $\Omega \cdot cm$ 이하의 특성을 달성할 수 없는 것이 확인되었다. 결과를 표 4a, 표 4b, 표 4c 에 나타낸다.
- [0169] [비교예 8]
- [0170] 제 2 첨가 원소 X 의 원자수 비 $Ta/(Sn + Zn + Bi + Ta)$ 를 0.15 가 되는 비율로 조합한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 비교예 8 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다.
- [0171] 그리고, 비교예 8 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체에 대해 X 선 회절 분석한 결과, Zn_2SnO_4 (311) 면의 회

절 피크 위치는 34.37 도, SnO_2 (101) 면의 회절 피크 위치는 33.88 도로서, 적절한 회절 피크의 위치였지만, 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상 및 루틸형 결정 구조의 SnO_2 상 외에 Ta_2O_5 상의 회절 피크가 측정되었다. 또, 상대 밀도와 비저항값을 측정한 결과, 상대 밀도는 94.4 %, 비저항값은 $86 \, \Omega \cdot \text{cm}$ 로서, 상대 밀도 90 % 이상의 특성은 달성할 수 있었지만, 비저항 $1 \, \Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 특성을 달성할 수 없는 것이 확인되었다. 결과를 표 4a, 표 4b, 표 4c 에 나타낸다.

[비교예 9]

제 1 첨가 원소 M 의 원자수 비 $\text{Bi}/(\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Bi} + \text{Ta})$ 를 0.00009 가 되는 비율로 조합한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 비교예 9 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다.

비교예 9 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체에 대해 X 선 회절 분석한 결과, 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상 및 루틸형 결정 구조의 SnO_2 상만의 회절 피크가 측정되고, 다른 화합물상의 회절 피크는 측정되지 않았지만, Zn_2SnO_4 (311) 면의 회절 피크 위치는 34.26 도, SnO_2 (101) 면의 회절 피크 위치는 33.85 도로서, Zn_2SnO_4 (311) 면과 SnO_2 (101) 면은 모두 적절한 회절 피크의 위치에서 벗어났다. 또, 상대 밀도와 비저항값을 측정한 결과, 상대 밀도는 86.7 %, 비저항값은 $0.13 \, \Omega \cdot \text{cm}$ 로서, 비저항 $1 \, \Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 특성은 달성할 수 있었지만, 상대 밀도 90 % 이상의 특성을 달성할 수 없는 것이 확인되었다. 결과를 표 4a, 표 4b, 표 4c 에 나타낸다.

[비교예 10]

제 1 첨가 원소 M 의 원자수 비 $\text{Bi}/(\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Bi} + \text{Ta})$ 를 0.05 가 되는 비율로 조합한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 비교예 10 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체를 얻었다.

그리고, 비교예 10 에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체에 대해 X 선 회절 분석한 결과, Zn_2SnO_4 (311) 면의 회절 피크 위치는 34.36 도, SnO_2 (101) 면의 회절 피크 위치는 33.89 도로서, 적절한 회절 피크의 위치였지만, 스피넬형 결정 구조의 Zn_2SnO_4 상 및 루틸형 결정 구조의 SnO_2 상 외에 달성할 수 없는 다른 화합물상의 회절 피크가 측정되었다. 또, 상대 밀도와 비저항값을 측정한 결과, 상대 밀도는 97.2 %, 비저항값은 $4700 \, \Omega \cdot \text{cm}$ 로서, 상대 밀도 90 % 이상의 특성은 달성할 수 있었지만, 비저항 $1 \, \Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 특성을 달성할 수 없는 것이 확인되었다. 결과를 표 4a, 표 4b, 표 4c 에 나타낸다.

[표 4a]

	제 1 첨가 원소 M	제 2 첨가 원소 X	원자수 비		
			$\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{Zn})$	$\text{M}/(\text{Sn}+\text{Zn}+\text{M}+\text{X})$	$\text{X}/(\text{Sn}+\text{Zn}+\text{M}+\text{X})$
비교예1	Bi_2O_3	Ta_2O_5	0.05	0.001	0.001
비교예2	Bi_2O_3	Ta_2O_5	0.95	0.001	0.001
비교예3	Bi_2O_3	Ta_2O_5	0.5	0.001	0.001
비교예4	Bi_2O_3	Ta_2O_5	0.5	0.001	0.001
비교예5	Bi_2O_3	Ta_2O_5	0.5	0.001	0.001
비교예6	Bi_2O_3	Ta_2O_5	0.5	0.001	0.001
비교예7	Bi_2O_3	Ta_2O_5	0.5	0.001	0.00009
비교예8	Bi_2O_3	Ta_2O_5	0.5	0.001	0.15
비교예9	Bi_2O_3	Ta_2O_5	0.5	0.00009	0.001
비교예10	Bi_2O_3	Ta_2O_5	0.5	0.05	0.001

[0180] [표 4b]

	소결 온도 (°C)	유지 시간 (시간)	산소 농도 (체적%)	상대 밀도 (%)	비저항값 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
비교예1	1400	15	80	88.0	500
비교예2	1400	15	80	86.0	700
비교예3	1400	15	68	87.3	53000
비교예4	1170	15	80	82.2	61000
비교예5	1500	15	80	88.6	6
비교예6	1400	8	80	80.6	800000
비교예7	1400	15	80	98.3	120
비교예8	1400	15	80	94.4	86
비교예9	1400	15	80	86.7	0.13
비교예10	1400	15	80	97.2	4700

[0181]

[0182] [표 4c]

	X 선 회절 피크 위치 (도)		
	ZnO(101)	Zn ₂ SnO ₄ (311)	SnO ₂ (101)
비교예1	36.24	34.33	-
비교예2	-	34.33	33.92
비교예3	-	34.39	33.93
비교예4	-	34.29	33.88
비교예5	-	34.34	33.95
비교예6	-	34.33	33.83
비교예7	-	34.30	33.84
비교예8	-	34.37	33.88
비교예9	-	34.26	33.85
비교예10	-	34.36	33.89

[0183]

[0184] 산업상 이용가능성

[0185] 본 발명에 관련된 Sn-Zn-O 계 산화물 소결체는, 기계적 강도에 추가하여 고밀도 또한 저저항과 같은 특성을 구비하고 있기 때문에, 태양 전지나 터치 패널 등의 투명 전극을 형성하기 위한 스퍼터링 타겟으로서 이용되는 산업상의 이용 가능성을 갖고 있다.