Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 35, No. 4, pp.347~354, 1998.

TiO_2 첨가에 따른 ITO 세라믹스의 소결 거동

정성경 · 김봉철 · 장세홍* · 김정주
경북대학교 무기재료공학과
*전자부품종합기술연구소
(1998년 2월 5일 접수)

Sintering Behaviors of ITO Ceramics with Additions of TiO_2

Sung-Kyung Jung, Bong-Chull Kim, Se-Hong Chang* and Jeong-Joo Kim
Dept. of Inorg. Mater. Eng., Kyungpook Nat. Univ.
*Korea Electronics Technology Institute
(Received February 5, 1998)

요 약

TiO_2 첨가에 따른 ITO 세라믹스의 치밀화 및 입성장거동을 살펴보았다. TiO_2 첨가에 따라 ITO 세라믹스의 입성장이 억제됨과 동시에 치밀화도 촉진되었다. 순수한 ITO 세라믹스의 미세구조에서 관찰되는 균열 형태의 개기공은 TiO_2 첨가량이 증가함에 따라 점진적으로 감소하는 경향을 보였다 ITO 세라믹스에서 입성장 지수(n)는 순수한 ITO에서는 4 그리고 TiO_2가 첨가된 경우는 3을 나타내었다. 이는 순수한 ITO 세라믹스의 입성장은 표면확산으로 움직이는 기공에 의해 제어되고 TiO_2가 첨가된 ITO 세라믹스에서는 입계편석 효과에 의해 억제됨을 의미한다. 한편 순수한 경우와 TiO_2가 첨가된 경우의 ITO 세라믹스의 입성장 활성화에너지는 각각 1013 kJ/mol과 460 kJ/mol 이었다.

ABSTRACT

Densification and grain growth behaviors of ITO ceramics were investigated as a function of TiO_2 additions. TiO_2 addition led to inhibition of the grain growth and promotion of the densification of ITO ceramics. From the microstructure observation, it was found that the crack-like voids, which were formed in pure ITO specimens, decreased with increase of TiO_2 addition. The grain growth exponent(n) was measured to be 4 for pure ITO, 3 for TiO_2-doped ITO specimens, respectively. It was supposed that the grain boundary migration of pure ITO ceramics was controlled by the pores which were moved by surface diffusion. On the contrary, the grain boundary migration of TiO_2-doped ITO specimens was depressed by solute drag effect. The activation energies for grain growth were measured to be 1013 kJ/mol for pure ITO ceramics and 460 kJ/mol for TiO_2-doped ITO specimens, respectively.

Key words : ITO ceramics, TiO_2-doped, Microstructure, Grain growth exponent(n), Activation energy for grain growth

I. 서 론

ITO 세라믹스는 일반적으로 n형 반도체이며, band gap이 크기 때문에 가시광 영역에서 투명한 특성을 가지고 있어서 여러 전기 광학적 응용 분야에서 광범위하게 사용되어져 왔다.[1] 태양 전지, 자동차 유리, 적외선 광필터와 특히 LCD, PDP, 그리고 LED 등의 정보표시소자의 투명전극으로 많이 사용되어지고 있으며 주로 박막형태로 이용이 된다.[2] 지금까지의 알려진 여러 가지 박막제조 기술들 중에서 혼합 산화물 타겟을 이용한 스퍼터링법이 고성능의 박막 제조에 있어서 가장 널리 사용되고 있다. 이때 박막의 물성을 좌우하는 핵심적인 공정 변수 중의 하나가 타겟의 특성인데 타겟은 치밀할수록 막의 물성이 우수한 것으로 알려져 있다.[3]

그런데 ITO 세라믹스는 In_2O_3와 SnO_2가 고온에서 급격한 분해 및 휘발 반응을 하기때문에 상압 하에서 이론밀도의 70% 이상으로 소결하기 어려운 난소결성 물질

이다. 특히 1200℃ 이상에서는 In_2O_3와 SnO_2의 분해 및 휘발이 급격히 진행되기 때문에 치밀화 없이 입자 성장만 유발되는데 이에 따라 이러한 난소결성을 극복하기 위해 가압소결과 고산소압 하에서의 소결, 그리고 첨가제를 이용한 상압 소결 등의 여러 가지 치밀화 방법들이 제안되어 왔으며 소결성이 좋은 분체 제조에 많은 연구가 진행되고 있다.[3-5] 이 중에서 소결중 압력을 가하는 경우 대형의 기판제조에는 한계가 있기 때문에 상업적으로는 상압소결로써 치밀화를 이루는 것이 절실히 요구되고 있다.

Wen[6] 등은 ITO에 CuO를 5 mol% 첨가하여 1350℃에서 소결하면 액상이 유발되어 95%의 상대 밀도를 나타냈다고 보고했다. 또한 de Wit[7] 등은 In_2O_3에 MgO를 첨가하여 1400℃에서 소결하여 93%의 치밀화를 이루었다. Vojnovich[8]는 In_2O_3 및 ITO를 1550℃에서 각각 1 wt%씩의 SiO_2, Al_2O_3, 그리고 MgO를 첨가하여 소결한 결과 90%이상의 상대밀도를 얻을 수 있었다. Nadaud[4] 등은 1380℃ 대기 중에서 SiO_2를 첨가하여 소결한 ITO 시편은 소결 시에 액상을 형성하면서 상대 밀도는 90%를 나타냈고, ZrO_2를 첨가한 ITO 시편에서는 ZrO_2가 고용되지만 70~80%의 낮은 상대 밀도를 나타냈다. 또한 0.25 wt% TiO_2를 첨가한 ITO 시편은 TiO_2 고용과 동시에 거의 이론 밀도에 달하는 99%정도의 상대 밀도를 보였다고 보고했다.[1]

최근에 손[9]은 In_2O_3의 치밀화에 관한 연구에서 초기의 작은 압력을 가하여 소결함으로써 In_2O_3의 비정상 입성장을 방지하고 이론 밀도에 이르는 치밀화를 이루었다. 동시에 In_2O_3와 TiO_2의 확산쌍을 이용한 실험에서 TiO_2가 In_2O_3의 치밀화를 촉진시키지만 TiO_2의 확산 거리에 한계가 있어 TiO_2를 첨가하는 방법이 ITO 세라믹스의 치밀화에 큰 영향을 미치며 TiO_2의 분산이 아주 균일하지 않으면 상압 소결에서 이론 밀도에 가까운 치밀한 소결체를 얻기 힘든 것으로 제안했다.[9]

이와 같이 In_2O_3계 세라믹스의 치밀화를 위해 다양한 첨가제가 도입되고 있으며 TiO_2가 가장 효과적인 첨가제로 고려되고 있다. 그런데 TiO_2가 첨가된 ITO 세라믹스의 소결시 정확한 치밀화 및 입성장 기구에 관해서 현재로서는 정확하게 알려져 있지 않고 이에 대한 체계적인 연구가 절실한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 ITO 세라믹스에 TiO_2를 첨가하는 경우의 치밀화 및 입자성장 거동을 조사하였다. 먼저 TiO_2의 첨가량에 따른 미세 조직 및 소결 거동을 소결 온도와 소결 시간을 변수로 하여 조사하였다. 아울러 순수한 ITO 세라믹스 및 TiO_2를 첨가한 ITO 세라믹스의 입성장 기구 및 입성장 활성화 에너지를 조사하고 이를 서로 비교하였다.

II. 실험 방법

본 실험에서 사용된 원료 분체는 미국 ICA(Indium Corporation of America)사에서 제조한 In_2O_3(90 wt%)-SnO_2(10 wt%)의 상용 ITO 분체와 일본 Toho titanium사에서 제조한 고순도(99.9%)의 TiO_2 분체였다. 각각의 입자 크기는 원심입도분석기를 이용하여 측정하였으며 이러한 분말의 특성을 Table 1에 나타내었다.

ITO 분체에 TiO_2 분체를 각각 0.25 wt%, 0.5 wt%, 1.0 wt%, 그리고 2.0 wt%씩 첨가한 다음 각각의 조성에 대하여 폴리에틸렌병에서 에탄올을 용매로 하여 지르코니아 볼을 이용하여 24시간 동안 습식 혼합하였고 이를 건조후 성형하였다. 성형은 건조한 분체를 형태가 유지될 정도로 가성형한 후 다시 250 MPa의 압력으로 정수압하여 지름 8 mm, 두께 2.5 mm의 원기둥시편을 제조하였다. 제조된 성형체는 TiO_2 첨가에 관계없이 60±1%의 상대 밀도를 나타내었다. 소결은 란탄크로마이드($LaCrO_3$) 발열체를 장착한 수직 전기 튜브로에서 행하였으며 소결 온도는 1400℃에서 1600℃까지 그리고 소결 시간을 30분에서 8시간까지 변화시켰다. 이 때 소결 분위기는 산소 분위기 그리고 승온속도는 5℃/min로 하였으며 냉각은 로냉하였다.

소결한 시편의 밀도는 아르키메데스 원리를 이용하여 측정하였다. 또한 소결체의 기공 분포 및 입자 크기를 관찰하기 위하여 소결한 시편을 다이아몬드 톱을 이용하여 절단한 다음 절단면을 #400, 800, 1200, 2000의 SiC 연마지로 연마하였다. 이를 다시 0.3 μm의 다이아몬드 페이스트로 최종 연마한 후 1350℃에서 7분간 열부식하였다. 열부식한 시편은 주사전자현미경(SEM, JEOL5400)을 이용하여 미세 구조를 관찰하였다. 평균 입자 크기(G)는 선형교차법으로 측정하였는데 측정한 단선 길이에 산화물 다결정체의 미세 구조에 일반적으로 적용하는 1.56을 곱하여 평균 입자 크기로 하였다.[10] 또한 각 시편에 대하여 분쇄 후 X-선 회절 분석(Mac

Table 1. Characteristics of Starting Materials

Substance	Average particle size (μm)	Impurities
ITO	0.93	Al < 1.0 ppm Mg < 1.0 ppm Si 2.2 ppm Zn 1.1 ppm
TiO_2	0.68	Al < 0.0001% Mg < 0.001% Si < 0.001% Cu < 0.001%

Science, MO3-XHF)을 행하여 제이상 석출여부를 조사하였다.

IV. 결과 및 고찰

Fig. 1은 ITO 세라믹스에서 TiO_2 첨가량 및 소결 온도의 변화에 따른 상대 밀도의 변화를 나타낸 것이다. 모든 시편은 각각의 소결온도에서 2시간동안 산소분위기에서 소결한 것이다. TiO_2 첨가량이 증가할수록, 소결온도가 높아질수록 시편의 상대 밀도는 증가하였다. 1400℃에서 소결한 경우 순수한 ITO 시편의 상대밀도는 63±1%를 나타내었으나 TiO_2를 1 wt% 첨가한 시편의 상대밀도는 82.0±1.2%로 크게 증가하였다. 그러나 이 이상 TiO_2 첨가량을 증가시켜도 상대 밀도는 크게 변하지 않았다. 1500℃에서 소결한 시편들은 1400℃에서의 경우보다는 전반적으로 치밀화가 촉진되며 1 wt%의 TiO_2를 첨가하면 상대 밀도는 95%였고 이 이상 TiO_2를 첨가하여도 1400℃의 경우와 동일하게 더 이상의 치밀화는 이루어지지 않았다. 한편 1600℃에서 소결한 경우는 TiO_2를 0.25 wt%만 첨가하여도 90% 이상의 상대 밀도를 나타내었으며 0.5 wt% 이상 첨가하였을 때는 95~98%의 높은 상대 밀도를 나타내었다. 일반적으로 상대밀도가 93~95% 이상 되어야 시편 내부의 기공이 고립화되고 이 이후의 단계를 소결 말기 단계로 고려하는데 각 시편의 상대 밀도로 미루어 보아 1400℃에서 소결한 시편의 경우는 대부분의 기공은 개기공으로 판단되며 소결 말기 단계로의 진행은 어려운 것으로 나타났다.[11] 그러나 1500℃에서 TiO_2를 0.5 wt% 이상 첨가한 경우 그리고 1600℃에서 TiO_2를 0.25 wt% 이상 첨가한 경우는 고립기공이 생성되고 소결 말기 단계까지 이행된 것으로 판단된다.

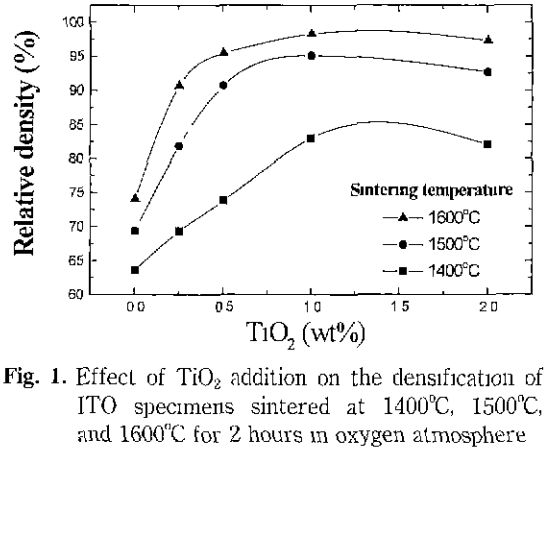

Fig. 1. Effect of TiO_2 addition on the densification of ITO specimens sintered at 1400℃, 1500℃, and 1600℃ for 2 hours in oxygen atmosphere

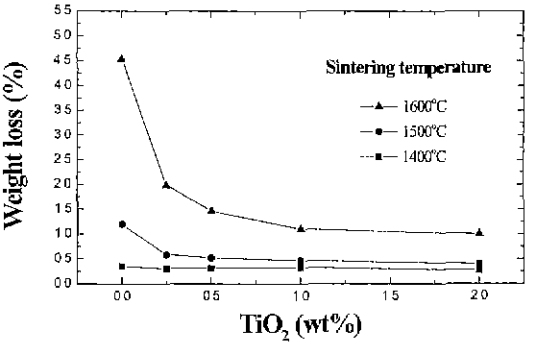

Fig. 2. Effect of TiO_2 addition on the weight loss of ITO specimens sintered at 1400℃, 1500℃, and 1600℃ for 2 hours in oxygen atmosphere.

Fig. 2에는 Fig. 1에 나타낸 것과 동일한 조건에서 소결한 시편들의 소결 전후의 질량 손실 변화를 나타낸 것이다. 1600℃에서 소결한 시편의 경우 TiO_2 첨가량이 증가함에 따라서 질량 손실이 저하되는 것을 관찰할 수가 있다. 즉 순수한 ITO의 경우는 약 4.5±0.3%의 상대적으로 높은 질량 손실을 나타냈지만 TiO_2를 0.25 wt% 이상 첨가한 경우에는 평균 1.3±0.1%로서 질량 손실이 크게 줄어듬을 보여준다. 반면 1400℃에서 소결한 시편의 경우에는 TiO_2 첨가량에 무관하게 거의 일정한 질량 손실이 유발되고 있다.

이와 같이 TiO_2를 첨가함에 따라 질량 손실이 감소하는 것은 첫째 TiO_2의 첨가에 따라 ITO 세라믹스의 휘발반응이 억제되는 경우 그리고 둘째 TiO_2의 첨가에 따라 치밀화가 진행되어 상대적으로 고체-기체간의 비표면적이 줄어드는 두가지 경우로 추정해 볼 수 있다. 먼저 TiO_2가 ITO 세라믹스의 분해 및 휘발을 억제한다면 1400℃에서 소결한 경우에도 TiO_2 함량 증가에 따라 질량 손실의 감소가 유발되어야 하지만 이 경우 TiO_2 첨가량에 따라 질량 손실의 변화가 거의 없다. 또한 1500℃와 1600℃에서 소결한 시편에서 TiO_2 함량이 계속 증가하는 경우에도 질량 손실은 두드러지게 저하되지 않고 있다. 따라서 TiO_2의 첨가에 따라 질량 손실이 급격히 저하되는 것은 TiO_2 첨가에 따라 치밀화가 진행되고 동시에 고체-기체의 비표면적 감소로 해석할 수 있다.

즉 1600℃에서 TiO_2를 0.5 wt% 이상 첨가하는 경우 첨가량에 따른 질량 손실의 변화가 거의 없는 것을 볼 수가 있는데 이는 0.5 wt%에서 상대밀도가 95% 이상이어서 이미 소결 말기 단계에 해당되며 이 단계에서는 시편 표면적의 변화는 크게 일어나지 않으며 이에 따라 휘발량의 변화도 없는 것으로 판단된다. 그외 1400℃에서 소결하는 경우는 TiO_2 함량을 증가시켜도 소결밀도가 모두 82% 이하이기 때문에 이 경우의 기공은 대부분 개

기공 형태로 존재할 것으로 추정되고 이에 따라 고체-기체의 비표면적의 급격한 변화는 기대할 수 없고 이에 따라 결국 ITO 소결체에서 질량 손실의 감소는 개기공이 소멸되는 시점과 밀접한 상관관계가 있는 것으로 추정된다.

Fig. 3에는 TiO_2 첨가량에 따른 ITO 시편의 미세조직을 나타내었는데 이 경우 모든 시편은 1600℃에서 2시간 동안 산소분위기에서 소결한 것이다. (a)는 TiO_2를 첨가하지 않는 순수한 시편, (b)는 TiO_2를 0.25 wt%, (c)는 0.5 wt%, 그리고 (d)는 1 wt% 첨가한 시편이다. ITO 세라믹스에 TiO_2를 첨가함에 따라 치밀화는 촉진되고 평균 입자 크기는 (a)가 6.3±0.05 μm, (b)가 3.1±0.07 μm, (c)가 3.0±0.04 μm, 그리고 (d)가 2.6±0.07 μm로 각각 나타나 TiO_2를 첨가함에 따라 입성장이 억제되었다. 특히 순수한 ITO 시편에서는 국부적으로 치밀화된 부분과 균열 형태의 개기공들과 큰 기공들이 관찰되었으며 TiO_2를 각각 0.25, 0.5 wt% 첨가한 시편의 경우에서는 순수한 경우와 비교하면 치밀화가 많이 향상이 되었으며 균열 형태의 개기공들은 그 갯수 및 크기는 감소하였지만 여전히 존재하고 있음을 알 수 있다. 그리고 TiO_2를 1 wt% 이상으로 첨가한 시편에서는 이러한 기공의 분률이 급격히 저하된 것으로 나타났다.

한편 손[6]은 In_2O_3와 TiO_2 확산쌍 실험에서 In_2O_3에서 TiO_2의 확산이 용이하지 않음을 지적하고 In_2O_3의 치밀화 정도가 시편 전체에서 TiO_2의 분산 정도에 따라 크게 달라질 수 있음을 제안하였다. 즉 소결 도중 TiO_2 성분이 시편 전체에 균일하게 확산되는 데에는 한계가 있어서 일반적인 산화물 혼합법으로 첨가하는 방식보다 훨씬 더 균일하게 분산시킬 수 있는 방법이 필요한 것으로 제안하였다. 따라서 소결 초기에 TiO_2 성분을 시편 전체에 균일하게 분포시키기 위해서는 다음의 두 가지 방법을 고려해 볼 수 있다. 먼저 TiO_2의 입자 크기를 미세화시키는 방법인데 이를 위해서는 일반적으로 공침법 등의 화학적인 반응을 이용하는 것이 유리하다. 다음으로는 동일한 입자크기를 갖는 경우일지라도 TiO_2 첨가량을 증가시키면 보다 용이하게 균일한 분포를 기대할 수 있다.

Fig. 4에는 TiO_2 첨가량에 따른 ITO 세라믹스에서의 균일화 거동을 모식적으로 나타낸 것이다. 먼저 시편 속에 TiO_2 입자가 균일하게 분산된다고 가정하고 (a)는 성형체 내에서 적은 양을 첨가한 경우를 그리고 (b)는 성형체 내에서 많은 양을 첨가한 경우를 각각 나타내었다.

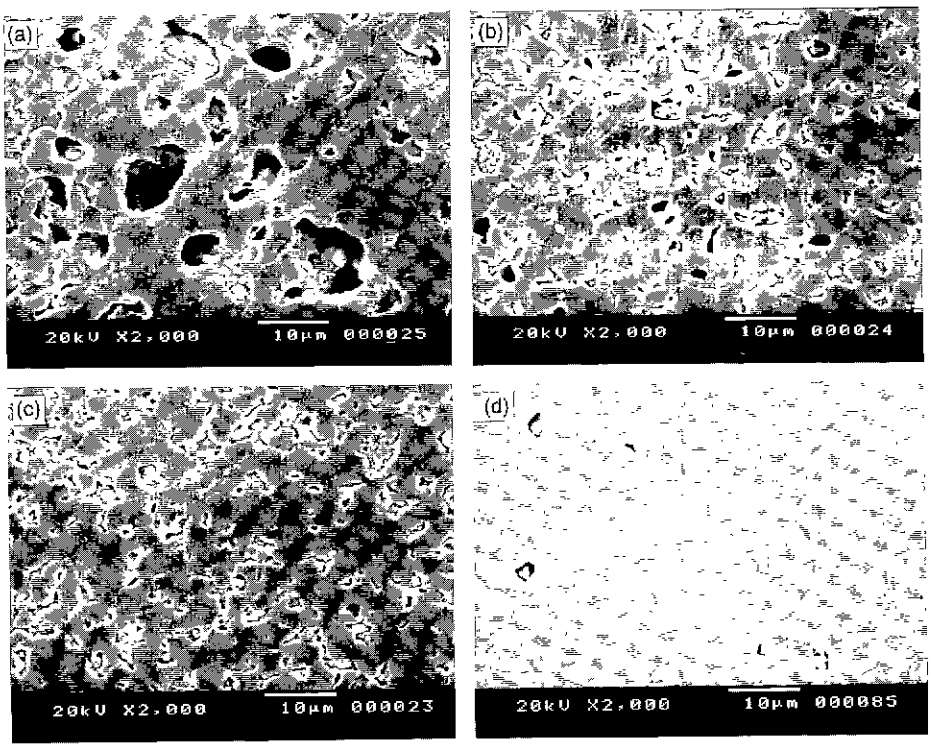

Fig. 3. SEM photographs of (a) pure, (b) 0.25 wt%, (c) 0.5 wt% and (d) 1.0 wt% TiO_2-doped ITO specimens sintered at 1600℃ for 2 hours in oxygen atmosphere.

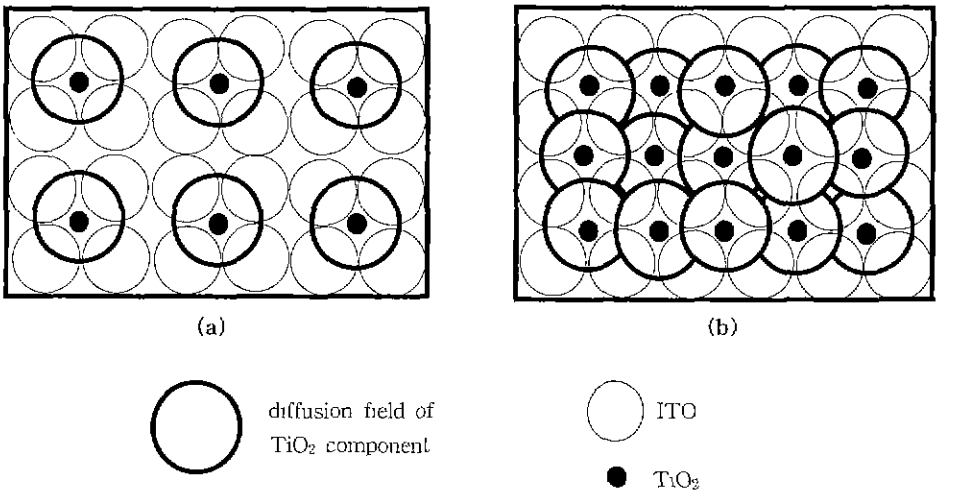

Fig. 4. Schematic diagrams of diffusion field of (a) small and (b) large amount of TiO_2 component in ITO ceramics

Fig. 4에서 흰색의 원은 ITO 세라믹스 분체, 그리고 검은 색의 작은 원은 TiO_2 입자를 나타내며 TiO_2 주위의 큰 원은 소결 도중 TiO_2의 확산 영역을 나타낸 것이다. (a)에서처럼 TiO_2를 소량 첨가하게 되면 TiO_2 입자간 간격이 멀어지게 되고 따라서 소결 도중 TiO_2의 확산 영역이 서로 겹치기 힘들게 된다. 이 경우 TiO_2 성분이 확산된 영역에서는 빠른 국부적인 치밀화가 유발되고 그렇지 않은 영역에서는 주변의 치밀화에 따라 인장 응력이 유발되기 때문에 균열 형태의 기공을 형성하게 된다. 그러나 TiO_2를 다량 첨가하여 시편 내에서 TiO_2간의 거리가 충분히 가까워서 TiO_2의 확산 영역이 서로 중첩되게 분산이 되면 비록 TiO_2의 확산 영역이 짧더라도 TiO_2의 영향이 시편 전체에 균일하게 미치게 됨으로 소결 시에 지역적인 밀도 차이 없이 균일하게 치밀화되어 균열 형태의 기공이 사라지고 높은 상대밀도를 나타낼 것으로 추정된다.

특히 소결 온도가 증가하는 경우는 물질 이동이 용이하여 TiO_2의 확산 거리가 증가하게 되고 따라서 고온에서 보다 적은 양으로도 확산 영역이 저온에서보다 넓어지기 때문에 저온에서 많은 양을 첨가한 것과 같은 효과를 나타낼 수 있다. 한편 여기에 따르면 TiO_2를 많이 첨가하면 상대 밀도가 계속 증가해야 하지만 각각의 소결 온도에서의 상대 밀도는 이와는 달리 더 이상 증가하지 않고 있다. 이는 각각의 소결 조건에서 시편 내부의 TiO_2의 확산 영역이 겹치는 TiO_2량이 존재하며 이 이상으로 TiO_2 첨가량을 증가시키더라도 더 이상 시편의 치밀화에는 크게 영향을 미치지 못하게 될 것으로 고려된다.

Fig. 5에는 TiO_2 첨가량과 소결 시간에 따른 입자 크기의 변화를 나타낸 것이다. 이때 소결은 각각의 첨가량에 대하여 1600°C에서 산소 분위기로 소결 시간은 0.5, 1, 2, 4, 그리고 8시간으로 달리하였다. 순수한 ITO 시편의 경우나 TiO_2를 첨가한 시편의 경우 모두에서 소결 시간이 길어짐에 따라 입자 크기는 증가하였다. 또한 각각의 소결 시간에서 TiO_2 첨가량을 증가시킴에 따라 평균 입자 크기는 감소하는 경향이 나타났다. 이 중 2시간 동안 소결한 시편들을 보면 순수한 ITO 시편의 평균입자 크기는 6.3±0.1 μm였고 TiO_2를 0.5 wt%, 1 wt% 그리고 2 wt% 첨가한 시편들의 평균 입자 크기는 각각 3.1±0.1 μm, 3.0±0.1 μm, 그리고 2.6±0.1 μm로 입자 크기가 크게 줄어들었으며 모든 경우에 있어서 TiO_2를 첨가함에 따라서 평균 입자 크기가 감소하며 TiO_2 첨가량이 증가할수록 이러한 감소 정도는 저하되었다. 이로

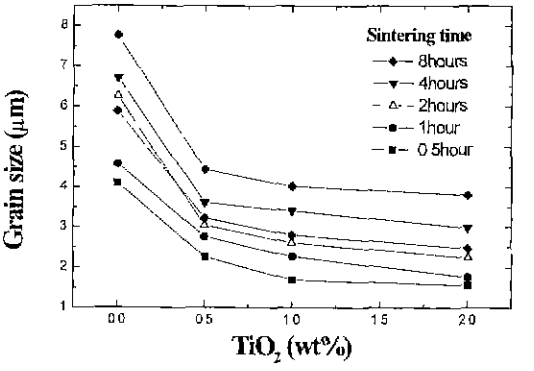

Fig. 5. Effect of TiO_2 addition on the grain growth of ITO specimens sintered at 1600°C for various time in oxygen atmosphere

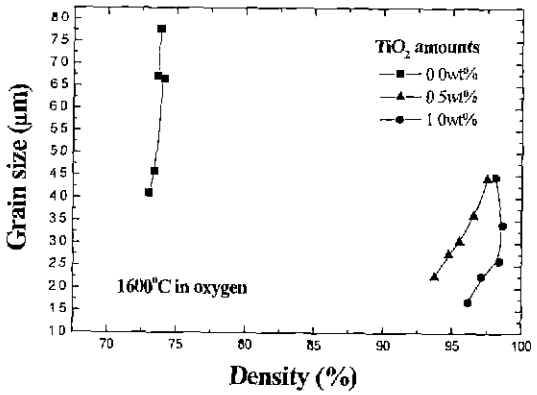

Fig. 6. Relation between grain growth and densification of ITO specimens with addition of TiO_2. All the specimens were sintered at 1600℃ in oxygen atmosphere.

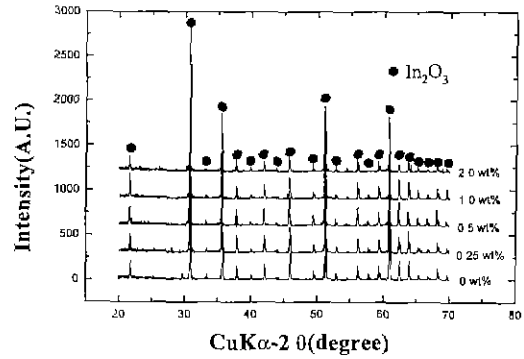

Fig. 7. X-ray diffraction profiles of ITO specimens with addition of TiO_2 component. All the specimens sintered at 1600℃ for 2 hours in oxygen atmosphere.

서 TiO_2 성분은 ITO 세라믹스의 입자 성장을 억제하는 역할을 하는 것으로 나타났다.

Fig. 6에는 Fig. 5의 결과를 근거로 각각의 TiO_2 첨가량의 경우에 나타나는 ITO 세라믹스의 상대 밀도와 입자 크기 변화를 다시 도시한 것이다. 순수한 ITO 시편은 평균 입자 크기가 4.1±0.1 μm일 때 시편의 상대 밀도는 72±1%였고 평균 입자 크기가 7.7±0.1 μm일 때 74.0±1.2%를 나타내어 치밀화는 일어나지 않고 입자성장만 일어났다. 반면 TiO_2를 0.5 wt% 첨가한 시편은 평균 입자 크기가 2.2±0.1 μm일 때 시편의 상대 밀도는 93.0±1.2%였으며 평균 입자 크기가 4.4±0.1 μm일 때는 97.0±1.2%를 나타내어 전반적으로 순수한 ITO 시편의 경우보다 입자 크기가 작은 경향을 나타내며 입자성장과 동시에 상대 밀도도 높아지는 것으로 나타났다. 한편 TiO_2를 1 wt% 첨가한 경우에는 0.5 wt% TiO_2를 첨가한 경우보다 미세한 입자 크기를 가지면서도 치밀화 정도는 높았으며 이 경우 평균 입자 크기가 3.4±0.1 μm에서 최고 상대 밀도 98±1%를 나타내었고 더 이상의 입자 성장에서는 오히려 상대 밀도가 저하되는 과소결 거동이 일어났다.

Fig. 7에는 TiO_2가 ITO 세라믹스에 첨가될 때 제이상 석출 여부를 알아보기 위하여 순수한 ITO 시편과 TiO_2를 각각 0.25, 0.5, 1, 그리고 2 wt% 각각 첨가한 ITO시편들의 X-선 분석 결과를 나타낸 것이다. 모든 시편들은 1600℃에서 산소분위기로 2시간동안 소결하였다. 각각의 경우에 제이상의 출현은 없었고 이에 따라 ITO 세라믹스에 TiO_2의 고용한계는 2 wt% 이상인 것으로 추정되었다. 또한 그림으로 나타내지는 않았지만 1400℃ 및 1500℃에서 소결한 경우도 이와 동일한 결과를 나타내었다. 한편 ITO와 TiO_2에 대한 상평형도가 없기 때문에

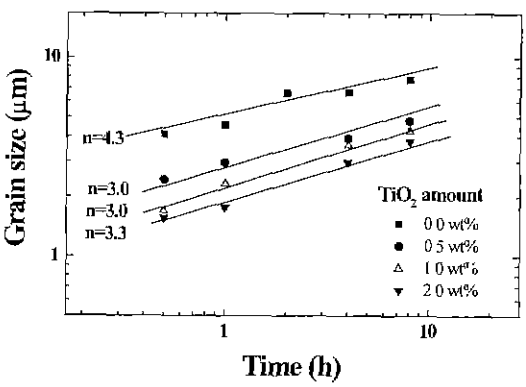

Fig. 8. Grain growth of ITO specimens sintered at 1600℃ for various time in oxygen atmosphere with a systematic addition of TiO_2.

TiO_2의 고용 여부를 확인할 수는 없었지만 다른 문헌상의 기록들을 살펴보면 Nadaud[11]는 1 wt%까지 TiO_2를 첨가한 ITO의 치밀화 실험에서 X-선 분석 결과 이차상을 발견할 수 없었다고 보고하고 있으며 Solov'eva[12] 등은 In_2O_3에 TiO_2가 5 mol%까지 고용가능한 것으로 보고한 바가 있다.

Fig. 8에는 ITO 세라믹스에서 TiO_2 첨가에 따른 입성장 메카니즘을 살펴보기 위하여 순수한 ITO 시편과 TiO_2를 첨가한 ITO 시편의 입자크기와 소결시간을 각각 log-log로 도시하였다. 모든 시편은 1600℃에서 산소분위기로 하여 소결하였다. 일반적으로 입성장 속도식은 아래 (1)식으로 주어지는데 이때

$$G^n - G_0^n = k(t - t_0) \quad (1)$$

G는 입자크기, n은 입성장 지수, t는 시간, 그리고 k는 비례상수를 나타낸다. 이때 G_0와 t_0는 입자성장이 정상상태에 도달하였을 경우의 입자크기 및 소결시간을 의

미하는데 여기에서는 G_0 및 t_0를 각각 0으로 고려하였다. 여기서 TiO_2를 0.5 wt%, 1 wt%, 그리고 2 wt% 첨가한 경우의 입성장지수 값은 각각 3.0, 3.0, 그리고 3.3을 나타내어 전체적으로 TiO_2의 양에 관계없이 평균 3 정도의 값을 얻을 수 있었다. 입성장 지수 값이 3인 경우는 계면에 용질이 편석(segregation)되어 입계 이동을 억제(solute drag effect)할 경우, 액상이 형성되는 경우, 2차상이 격자 확산에 의해 입계 이동을 제어하는 경우 그리고 기공이 격자확산을 통해 이동하는 경우 등의 4가지 경우로 알려져 있다.[13,14] 문헌에 의하면 TiO_2는 소결 중에 액상을 형성하지 않는다고 보고되어 있으며[4] 2차상의 형성은 X-선 분석 결과 2 wt%를 첨가한 경우에도 관찰되지 않았다. 또한 Fig. 3의 b), c) 그리고 d)의 미세구조상에서 매우 큰 기공이 불균일하게 분포하고 있기 때문에 이러한 형태의 기공이 격자확산을 통해 ITO 세라믹스의 전체 입성장을 제어하였다고 보기는 어렵다. 따라서 TiO_2의 첨가에 따른 입성장기구는 solute drag effect에 의해서 입성장을 억제하는 것으로 추정된다. 동시에 TiO_2의 양에 관계없이 같은 입성장 지수 값을 나타내는 것으로 보아 TiO_2가 일정한 메카니즘으로 입성장을 억제한다는 것으로 추정되었다. 한편 순수한 ITO 세라믹스는 4의 값을 얻을 수 있었는데 불순물이 첨가되지 않은 경우에 4의 값이 나오는 경우는 표면 확산을 통한 물질 이동으로 기공의 이동이 입계를 제어하는 경우이다.[13,14]

Fig. 9는 소결 온도를 1400℃, 1500℃, 그리고 1600 ℃로 각각 변화시켜 소결한 순수한 ITO 시편과 TiO_2가 첨가된 ITO 시편들의 입자 크기를 소결 온도의 역수로 나타내었다. 모든 시편은 소결 시간을 8시간으로 고정하여 산소 분위기에서 소결하였다. 여기에서 입성장 지수 값은 순수한 ITO에서는 4 그리고 TiO_2가 첨가된 경우는 3으로 하였다. 이 그래프의 기울기 값에서 입성장 활성화 에너지를 구할 수 있는데 순수한 ITO 시편의 경우는 그 값이 1013 kJ/mol로 나타났으며 TiO_2를 0.5 wt%, 1.0 wt%, 그리고 2.0 wt%를 각각 첨가한 ITO 시편의 경우는 461, 473, 그리고 467 kJ/mol로 서로 유사한 값을 나타내었다. 이와 같이 TiO_2를 첨가했을 때 첨가량에 관계없이 유사한 활성화 에너지값이 나왔다는 것은 각각의 TiO_2양에 따른 입성장 메카니즘이 동일하다는 것을 의미하며 앞에서 구한 입성장 지수 값들이 동일한 값으로 나타난 것과도 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 TiO_2가 ITO 세라믹스에 첨가되는 경우 입자 성장은 Ti 성분이 계면에 편석(segregation)되어 계면이동을 억제하였기 때문으로 추정할 수 있었다. 한편 순수한 ITO 시편의 입성장 지수 값으로 유추해 보면 표면 확산을 통한 물질 이동으로 움직이는 기공이 입계이동

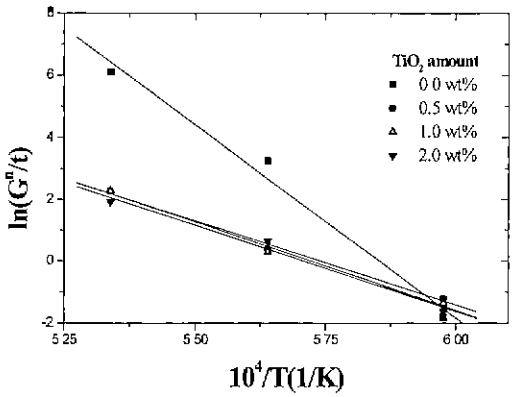

Fig. 9. Arrhenius plots for the grain growth of ITO specimens with addition of TiO_2 component. All the specimens sintered for 8 hours in oxygen atmosphere.

을 제어하는 것으로 고려된다. 이 경우 활성화 에너지는 1013 kJ/mol 정도의 값이 나왔는데 이는 기공 이동에 의한 물질 이동에 요구되는 활성화 에너지 즉, 표면 확산의 활성화 에너지 값이 되는 것을 의미한다. 그런데 일반적인 표면 확산에서의 활성화에너지는 약 200 kJ/mol 이하의 값을 갖게 되는데[15] 비하여 1013 kJ/mol의 활성화 에너지 값은 너무 큰 값으로 고려되었다. 또한 입성장이 빠른 경우 더 낮은 에너지 값을 가지는 것이 보통인데 본 연구에서는 입성장이 빠른 순수한 ITO 시편의 경우에서는 더 높은 활성화 에너지 값이 나왔으며 여기에 대해서는 현재 불분명하다.

V. 결 론

난소결성 물질인 ITO 세라믹스에 TiO_2 첨가에 따른 치밀화와 입자 성장 거동에 관하여 조사하였다. ITO 세라믹스에서 TiO_2의 첨가는 입성장을 억제하고 치밀화를 촉진시키는 것으로 나타났다. 특히 TiO_2 첨가량이 증가하게 되면 순수한 ITO 시편에서 관찰되는 균열형태의 기공의 양이 감소하였다. TiO_2 첨가량이 적을 경우 ITO 세라믹스 시편 내부에서 TiO_2 성분의 확산영역이 쉽게 중첩되기 힘들게 되고 이에 따라 TiO_2 성분이 확산된 영역과 주변과의 치밀화 차이에 의해 인장 응력이 유발되어 균열 형태의 기공을 형성하게 된다. 한편 많은 양의 TiO_2를 첨가하면 TiO_2의 확산영역이 ITO 시편 내부에서 쉽게 겹치게 되고 이에 따라 시편 전체적으로 균일한 치밀화를 유발시켜 균열 형태의 기공이 사라지고 높은 소결 밀도를 얻을 수 있는 것으로 추정되었다.

순수한 ITO 세라믹스의 경우 입성장 지수 값이 4를 나타내어 이 경우의 입성장 메카니즘이 기공의 이동도

가 입계 이동도를 결정하며 이 경우 기공의 이동은 표면 확산에 의한 것으로 추정하였다. 또한 TiO_2를 첨가한 경우 입성장 지수 값이 TiO_2 첨가량에 관계없이 3이었으며 이로 보아 Ti가 입계에 편석되어 solute drag effect에 의해 입계 이동 속도가 제어되는 것으로 추정되었다.

한편 입성장 활성화 에너지를 측정한 결과 TiO_2가 첨가된 경우 첨가량에 관계없이 평균 460 kJ/mol의 일정한 값을 나타내어 TiO_2가 ITO 세라믹스의 입성장을 동일한 메카니즘으로 억제한다는 사실을 확인할 수 있었다. 반면 순수한 시편에서 측정된 1013 kJ/mol의 활성화 에너지 값은 표면 확산에서의 활성화에너지 값으로는 너무 큰 값이라 고려되고 있으며 현재로서는 이에 대한 정확한 이유는 명확하지 않다.

REFERENCES

1. S J. Wen, G. Campet and J. Portier, "Correlations Between the Elecronic Properties of Doped Indium Oxide Ceramics and the Nature of the Doping Element," *Mat Sci Eng*., **B14**, 115-19 (1992).
2. Yuzo Shigesato. Takeshi Haranoh, "Electrical and Structual Properties of Low Reststivity Tin-Doped Indium Oxide Films," *J. Appl. Phys*., **71**(7), 3356-64 (1992).
3. B.L. Gehman, S. Jonsson, T. Tudolph, M. Scherer, M. Wigert and R. Werner, "Influence of Manufacturing Process of Indium Tin Oxide Sputtering Targets on Sputtering Behavior," *Thin Solid Films*, **220**, 333-36 (1992).
4. Nicolas Nadaud, M. Nanot and P. Boch, "Sintering and Electrical properties of Titania-and Zirconia-Containing In_2O_3-SnO_2 (ITO) Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc*., **77**(3), 843-46 (1994).
5. N. Balasubramanian, "Electrical and Optical Properties of Reactively Evaporated Indium Tin Oxide Films-Dependence on Substrate Temperature and Tin Concentration," *J. Phys D: Appl. Phys*., **22**, 206-09 (1989).
6. S.J. Wen, "Transport Properties of Copper-doped Indium Oxide and Indium Tin Oxide Ceramics," *Physica Status Solidi A*, **130**(2), 407-14 (1992).
7. J.H. de Wit, M Laheij and P.F. Elbers "Grain Growth and Sintering of In_2O_3," *J. Solid State Chem*., **8**, 143-50 (1973).
8. T. Vojnovich and R.J. Bratton, "Impurity Effects on Sintering and Electrical Resistivity of Indium Oxide," *Ceram. Bull*., **54**(2), 216-17 (1975).
9. 손지원, "In_2O_3계 세라믹스의 치밀화에 관한 연구", 서울대학교 공학 석사학위 논문(1996).
10. M.I. Mendelson, "Average Grain size in Polycrystalline Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc*., **52**(8). 443-46 (1969).
11. Randall M. German, "Sintering Theory and Practice," 95-115, John Willy & Sons, Inc., New York (1996).
12. A.E. Solov'eva and R.R. Shvangiradze, "Solid Solutions Based on Indium Oxide with Additions of HfO_2, CeO_2, and TiO_2 and Some of their Properties," *Refractories*, **36**(7-8), 219-22 (1995).
13. R J. Brook, "Controlled Grain Growth," in Treatise on *Materials Science and Technology*, Vol. 9, 133-64, Ed. F.F. Y. Wang, Academic Press, New York(1973).
14. R.J. Brook, "Pore-Grain Boundary Interactions," *J. Am. Ceram Soc*, **52**(1), 56-7 (1969).
15. W.M. Robertson and R. Chang, Materials Science Research, Vol. 3, 49-60 Ed. W. W. Kriegel. H. Palmour III, Plinum Press, New York (1966).