

## 첨가제와 소결분위기가 SnO<sub>2</sub> 요업체의 치밀화에 미치는 영향

정재일 · 김봉철 · 장세홍\* · 김정주

경북대학교 무기재료공학과,

\*전자부품종합기술연구소

(1997년 10월 17일 접수)

## Effects of Sintering Atmosphere and Dopant Addition on the Densification of SnO<sub>2</sub> Ceramics

Jae-Il Jung, Bong-Chull Kim, Se-Hong Chang\* and Jeong-Joo Kim

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Kyungpook Nat. Univ

\*Korea Electronics Technology Institute

(Received October 17, 1997)

### 요 약

SnO<sub>2</sub>요업체에서 소결분위기 및 첨가제에 따른 SnO<sub>2</sub>의 치밀화 및 입성장 거동을 결합화학의 관점에서 조사하였다. 첨가제로는 CoO와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 사용하였으며 소결분위기는 산소 및 질소를 사용하였다. SnO<sub>2</sub>요업체의 소결에서는 산소분압이 감소하는 경우 SnO<sub>2</sub>의 휘발에 따라 치밀화가 억제되었고, 한편 SnO<sub>2</sub>에 산소공공을 형성시키는 CoO를 첨가제로 사용한 경우 입성장 및 치밀화가 촉진되었으며 이와는 반대로 주석자리에 공공을 형성시키는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가하면 입성장과 치밀화가 동시에 둔화되었다. 이로써 SnO<sub>2</sub>의 치밀화 소결에서는 산소이온의 확산이 율속단계임을 알 수 있었다.

### ABSTRACT

The effects of sintering atmosphere and dopant addition on the behavior of densification and grain growth of SnO<sub>2</sub> ceramics were investigated with consideration of defect chemistry. CoO and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were chosen as dopants, and oxygen and nitrogen were used for controlling of sintering atmospheres. With the decrease of oxygen partial pressure, densification was depressed due to evaporation of SnO<sub>2</sub> ceramics. In the case of SnO<sub>2</sub> sintering, the addition of CoO, which produced oxygen vacancy in SnO<sub>2</sub> ceramics, led to acceleration of densification and grain growth. On the contrary, when Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as a dopant producing Sn vacancy was added to SnO<sub>2</sub> ceramics, densification and grain growth were simultaneously retarded. As results, it was conformed that diffusion of oxygen ions was rate determinant in densification and grain growth of SnO<sub>2</sub> ceramics.

**Key words :** SnO<sub>2</sub>, CoO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Densification, Grain Growth, Sintering Atmosphere, Dopant addition

### 1. 서 론

SnO<sub>2</sub>는 산소결핍구조를 가지는 n-type 반도체로서 비저항이 10<sup>-3</sup>Ω·cm 정도로 작고 에너지 갭(E-band gap)이 3.54eV 이상으로 크기 때문에 투명전극용 재료로 널리 이용되어지고 있다.<sup>1,2)</sup> 또한 흡착가스에 따라 전기저항이 변화하기 때문에 가스센서의 응용도 활발하게 이루어지고 있다.<sup>3,8)</sup> 한편 투명전극재료 형성을 위한 스퍼터링(sputtering)타겟 제조에 있어서는 치밀한 소결체의 제작이 필수적이다. 반면, 가스센서로서의 응용을 위해서는 원활한 가스흡탈착이 필수적이며 이를 위해서는 다

공성의 소결체가 요구된다. 결국 SnO<sub>2</sub>요업체의 경우 용도에 따라 다양하게 치밀화정도를 제어할 필요가 있다.

일반적 SnO<sub>2</sub>요업체는 고온에서 분해하여 쉽게 휘발하는 것으로 알려져 있다. 이에 따라 소결도중에 증발응축 기구가 우세하게 나타나며 입자중심간 거리는 가까워지지 않고 입자와 입자사이의 목(neck)성장과 입성장만 유발되어 치밀화가 어렵게 된다. 따라서, SnO<sub>2</sub>요업체의 치밀화를 위해서는 산소분압을 증가시켜 SnO<sub>2</sub>의 증발응축을 억제하거나 빠른 시간내에 승온하는 급속소결방법이 적용되어왔다.<sup>9-11)</sup> 또한, SnO<sub>2</sub>의 소결에서 산소공공을 형성시키는 첨가제를 가하여 산소이온의 확산을 촉진시켜

치밀화를 도모하였다.<sup>12,13)</sup> 그 외에도 CuO나 ZnO 등의 저융점 첨가물을 이용하는 액상소결이나 열간 정수압(HIP Process)을 이용해 치밀한 SnO<sub>2</sub>를 얻을 수 있었다.<sup>14,16)</sup> 결국 SnO<sub>2</sub>요업체의 치밀화를 위해서는 액상소결을 이용하거나 가압소결을 행하는 것 이외에는 SnO<sub>2</sub>요업체의 휘발억제와 SnO<sub>2</sub>재료내부에 산소공공 형성을 통한 산소이온확산 촉진 두가지로 요약된다.

한편, SnO<sub>2</sub>소결시 휘발을 억제하기 위해서 산소분압을 높여주는 경우에는 SnO<sub>2</sub>내의 산소공공량이 줄어들기 때문에 치밀화에는 서로 상충된 효과로 나타낼 것으로 추정된다. 이와 같이 SnO<sub>2</sub>요업체 소결의 치밀화에서는 산소공공발생과 휘발억제란 문제가 서로 경쟁적으로 나타낼 수 있기 때문에 이들 두가지 요인에 대한 체계적인 검토가 필요하다.

따라서, 본 연구에서는 첨가물을 이용하여 산소공공량을 제어하는 경우와 산소분압의 변화에 따른 치밀화 및 입성장 거동에 대한 상관관계를 고찰하였다. 산소공공형성을 위해서는 CoO를 첨가하였고 산소공공제거를 위해서는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 각각 사용하였다. 또한 CoO와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 동시에 첨가하여 SnO<sub>2</sub>재료내부에 산소공공을 제어한 경우 치밀화 거동에 미치는 영향도 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 실험의 제조공정은 일반적인 산화물 혼합방법을 따랐으며 출발원료는 시약급의 SnO<sub>2</sub>(Aldrich, 99.9%), CoO(Kwangdong 99%), 그리고 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(99.9%)였다. 첨가제의 양은 결합화학(defect chemistry)의 관점에서 산소공공 및 주석공공의 생성량을 각각 동일하게 하기 위해 CoO의 경우 0.3 mol%를 첨가하였고 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 경우 0.6 mol%를 첨가하였다. 또한 CoO 및 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 비를 달리하여 산소 및 주석의 공공량을 제어한 경우도 동시에 제조하였다. 칭량된 원료분체는 폴리에틸렌 병에 지르코니아 볼과 함께 에탄올을 용매로 하여 24시간동안 습식으로 혼합 및 분쇄하였다. 건조된 혼합분말에 10 wt% PVA 수용액을 5 wt% 첨가한 후 60 mesh체로 체조립하였고 성형은 250 MPa의 압력으로 성형하여 직경 10 mmφ와 두께 3 mm의 원판형 성형체를 제조하였다.

소결은 수평튜브로에서 5°C/min의 속도로 승온 시킨 후 1400°C에서 2시간 행하였으며 가열된 로속에 시편을 직접 투입하여 승온속도를 매우 빠른 시편도 동시에 제조하였다. 소결분위기는 산소, 질소, 그리고 대기분위기를 각각 이용하였다. 소결도중 질량손실은 600°C에서 1시간 가열하여 결합제를 소각한 후의 무게와 소결 직후 소결 시편의 질량을 측정하였고, 밀도는 아르키메데스법에 의해 측정하였다. 그리고, 소결체의 미세 조직을 관찰

하기 위해서 먼저, 소결밀도가 90%이하의 경우는 파단면의 내부를 관찰하였으며, 90%이상으로 치밀화가 이루어진 시편의 경우는 다이아몬드 톱으로 절단한 후 절단면을 400, 800, 1200 그리고 2000번의 SiC 연마지와 입자크기가 0.3 μm의 다이아몬드 paste로 순차적으로 연마한 후 1300°C에서 30분간 열부식한 다음 소결시편의 내부를 주사전자현미경(Japan, JEOL 5400)으로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 순수한 SnO<sub>2</sub>를 승온속도를 달리하며 1400°C에서 2시간 공기중에서 소결한 시편의 파단면을 나타내었다. Fig. 1의 (a)는 승온속도를 분당 5°C로 한 경우로 평균입자크기는 9.5±3.4 μm, 상대밀도는 60.0±0.8%였다. Fig. 1의 (b)는 성형체를 1400°C로 가열된 로속으로 직접 투입하여 소결한 시편의 파단면을 나타내었는데, 이 경우 승온속도는 분당 1000°C이상으로 추정하였다. 평균입자크기는 1.8±0.2 μm 그리고 소결밀도는 62.0±0.9%였는데 승온속도가 빨라질수록 입자정

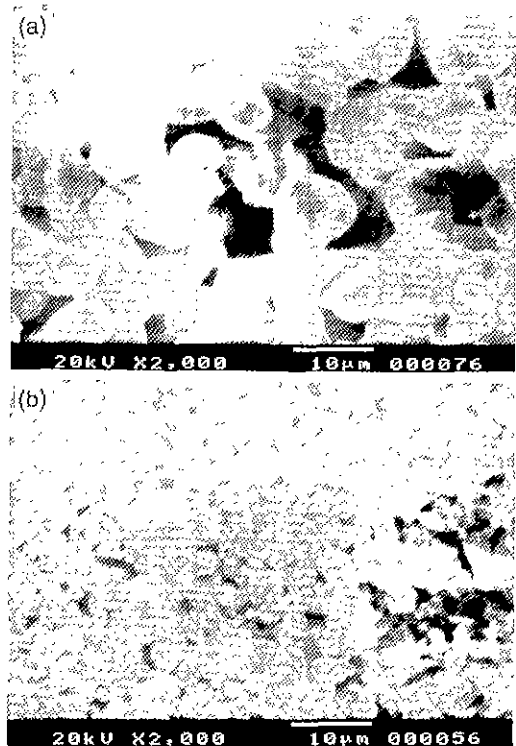


Fig. 1. SEM photographs of fracture surface of SnO<sub>2</sub> specimens sintered at 1400°C for 2h in air, with the heating rate of (a) 5°C/min and (b) 1400°C/min (fast firing).

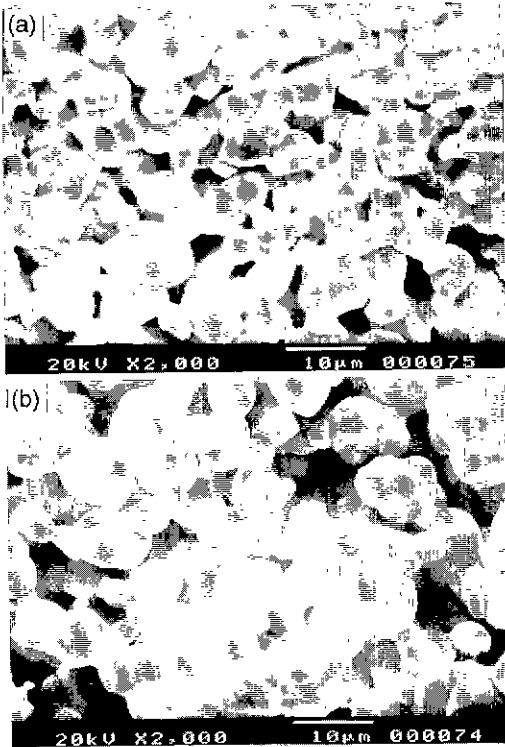


Fig. 2. SEM photographs of fracture surface of SnO<sub>2</sub> specimens sintered at 1400°C for 2h in (a) O<sub>2</sub> and (b) N<sub>2</sub> atmosphere.

장은 억제되었고 치밀화가 약간 증진된 것 같으나 성형 밀도가 61%임을 고려할 때 두 경우 모두 치밀화가 이루어지지 않은 것으로 평가되었다. 한편 두 시편의 조성중 SnO<sub>2</sub> 휘발에 의한 질량손실은 승온속도에 따라 유의차를 보이지 않고 모두 1 wt% 이하였다.

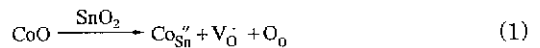
Fig. 2는 순수한 SnO<sub>2</sub> 시편을 산소 및 질소분위기에서 소결한 시편의 파단면 사진이다. 소결은 1400°C에서 2시간 그리고 모두 분당 5°C로 고정하였다. Fig. 2의 (a)에는 산소분위기에서 소결한 시편의 미세조직을 나타내었는데 평균입자크기는 5.9±2.1 μm, 상대밀도는 62.0±0.5% 그리고 질량손실은 1 wt% 이하로 공기중에서 소결한 경우와 비교하여 입성장이 다소 억제된 것을 제외하면 유사한 것으로 평가되었다. Fig. 2의 (b)는 질소분위기에서 소결한 경우로 평균입자크기가 8.5±3.8 μm으로 입자 성장은 산소분위기에서 소결한 경우에 비하여 촉진되었고 공기중에서 소결한 시편에 비하여 억제되었다. 한편, 이 경우에 그림으로 나타내지는 않았지만 질소분위기에서 8시간 소결한 시편의 경우 질량손실이 85%에 달하였는데 이 경우 평균입자크기는 8.4±3.5 μm으로 나타나 장시간 소결후에도 입자 성장은 관찰

수 없었다. 상대밀도는 47.0±0.5% 그리고 질량손실이 25.0±0.3 wt%로 나타나 질소분위기나 산소분압이 낮은 경우 SnO<sub>2</sub>의 분해 및 휘발이 촉진되어 커다란 질량손실과 아울러 치밀화가 저하되었다.

한편, SnO<sub>2</sub>의 경우처럼 치밀화가 없는 입성장거동은 표면확산 및 증발응축기구로 설명되어질 수 있다. 먼저 산소분압이 높아질수록 SnO<sub>2</sub>의 휘발이 억제되고 또한 분체의 표면에 존재하는 산소공공의 양이 감소하기 때문에 입성장을 결정하는 표면확산 및 증발응축을 모두 억제하여 입자성장이 억제되게 된다. 반면 산소분압이 감소하게 되면 SnO<sub>2</sub> 휘발촉진 및 산소공공증가에 따른 표면확산과 증발응축이 동시에 촉진되어 입자성장이 빨라진다. 그런데 휘발이 매우 심한 경우, 액상소결에서의 작은 입자소멸에 따른 입성장 즉 Ostwald ripening<sup>13)</sup>과 정과는 달리 질량손실에 따른 입자크기 감소도 동시에 고려되어야한다. 이에 따라 앞에서 언급한 바와같이 질소분위기에서 장시간 소결한 경우 입자 성장이 크게 유발되지 못한 것으로 믿어진다. 아울러 공기중에서 소결한 시편의 입자크기가 질소분위기에서 소결한 시편의 경우보다 큰 것도 같은 이유로 추정된다.

결과적으로, 낮은 온도에서 우세하게 작동하는 표면확산을 억제시키기 위해 높은 승온속도로 SnO<sub>2</sub>를 소결하였을 경우에 입성장 억제의 효과는 있었으나 치밀화와 질량손실의 변화는 관찰되지 않았다. 한편, 표면확산 및 증발응축을 억제하는 산소분위기에서 소결했을 때에는 다소의 입성장 저지와 치밀화는 있었으나 두드러진 치밀화의 결과는 나타나지 않았다. 따라서, 산소분위기를 적용함으로써 표면확산 및 증발응축을 억제함과 동시에 산소공공을 생성시키는 첨가제를 첨가하였을 경우 SnO<sub>2</sub>소결에 미치는 영향을 고찰하여 보았다.

Fig. 3에는 SnO<sub>2</sub>에 산소공공을 형성시키는 것으로 알려져있는 CoO를 0.3 mol% 첨가하여 1400°C에서 2시간 동안 산소 및 질소분위기에서 각각 소결한 시편의 미세조직을 나타내었다. SnO<sub>2</sub>에 CoO가 첨가되는 경우 식 (1)과 같이 표현되는 것으로 알려져 있다.<sup>16)</sup>



이 경우 CoO첨가량과 동일한 수의 산소공공이 생성된다. Fig. 3의 (a)는 산소분위기에서 소결한 시편의 미세조직으로서 상대밀도는 97.5±0.3% 그리고 평균입자크기는 18.9±3.5 μm를 나타내어 치밀화 및 입성장이 크게 촉진되었음을 보여주었다. 이 경우 질량손실은 1 wt%미만으로 미미하다. 이러한 결과는 산소분압 증가에 따른 SnO<sub>2</sub>의 휘발억제와 동시에 CoO 첨가로 치밀화 촉진과 더불어 입자 성장도 함께 일어나게 된 것으로 해

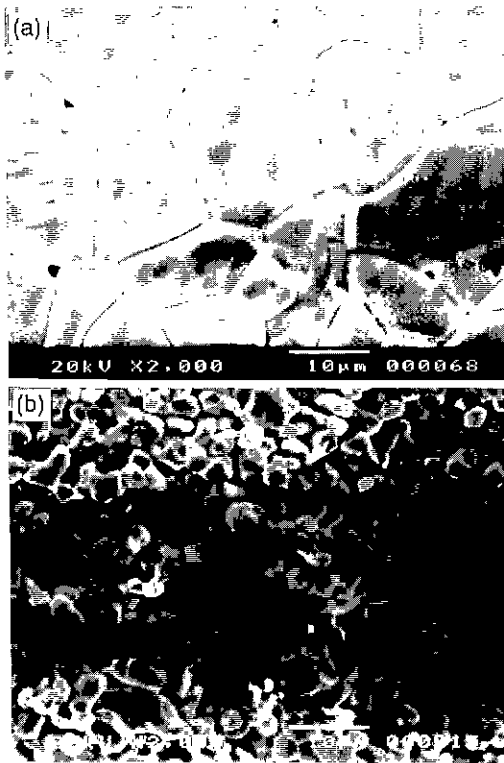
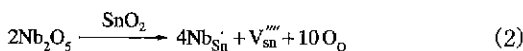


Fig. 3. SEM photographs of 0.3 mol% CoO-doped SnO<sub>2</sub> specimens sintered at 1400°C for 2h in (a) O<sub>2</sub> and (b) N<sub>2</sub> atmosphere.

석된다. Fig. 3의 (b)에는 질소분위기에서 소결한 시편의 미세조직 사진을 나타내었으며 상대밀도는  $71.6 \pm 2.5\%$ , 평균입자크기는  $3.7 \pm 0.9 \mu\text{m}$  그리고 질량손실이  $17.0 \pm 4.3 \text{ wt}\%$ 였다. 이 또한 질소분위기 소결에 따라 SnO<sub>2</sub>의 휘발이 촉진되어 치밀화가 저하된 것으로 믿어지며 이 경우 입자성장도 저하되었는데 이 또한 휘발에 의한 것으로 추정되나 현재로서는 명확한 이유를 알 수 없다. Fig. 4에는 주석자리에 공공을 생성시키는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 0.6 mol% 첨가하여 산소 및 질소분위기에서 각각 소결한 시편의 미세조직을 나타내었다. 이 경우의 화학결합식은 식 (2)과 같이 나타난다.<sup>17)</sup>



식 (2)에서 나타난 바와같이 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>첨가량에 따른 주석자리 공공량은 첨가량의 1/2이 된다. 따라서, Fig. 3에서 나타난 CoO의 경우와 비교해보면, 주석자리 및 산소공공의 생성량이 동일하게 첨가된 것이다. Fig. 4의 (a)는 산소분위기에서 소결한 경우로 평균입자크기가  $0.2 \pm 0.05 \mu\text{m}$ 로 나타내어 입성장이크게 억제된 것으

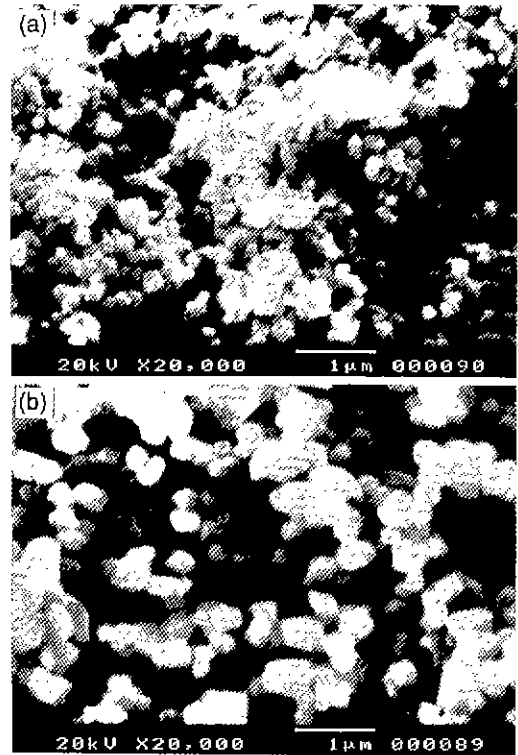


Fig. 4. SEM photographs of fracture surface of 0.6 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped SnO<sub>2</sub> specimens sintered at 1400°C for 2h in (a) O<sub>2</sub> and (b) N<sub>2</sub> atmosphere.

로 나타났다. 이 경우 질량손실은 1 wt% 미만으로 산소분위기에서 CoO를 첨가하여 소결한 것과 동일하게 SnO<sub>2</sub>의 휘발은 억제되고 있었고, 상대밀도는  $58.8 \pm 0.7\%$ 를 나타내어 치밀화 또한 크게 저하된 것으로 나타났다. 식 (2)에서 나타난 바와같이 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>첨가에 따라 주석자리에 공공이 형성되고 또한 여기서 생성된 주석공공은 산소공공과 반응하여 결국에 산소공공의 농도를 저하 하게 된다. 따라서, 이는 SnO<sub>2</sub>요업체의 치밀화 및 입성장에서는 산소의 확산이 유효단계라는 사실을 나타내어 주고 있다.<sup>12,13)</sup> 한편 (b)에는 질소분위기에서 소결한 시편의 미세조직 사진을 나타내었는데 평균입자크기는  $0.4 \pm 0.1 \mu\text{m}$ 였으며 이때 소결밀도는  $49.1 \pm 1.3\%$  그리고 질량손실은  $11.0 \pm 3.3 \text{ wt}\%$ 로 나타났다. 이로써 SnO<sub>2</sub>요업체의 경우 소결시 산소분압을 저하시키면 질량손실이 커지며 치밀화를 더욱 떨어뜨린다는 사실을 확인할 수 있었다. 동시에, 산소공공형성에 따른 산소이온의 확산속도를 증진시키는 것이 치밀화 및 입자성장을 촉진시키는 것으로 나타났다.

Fig. 5에는 CoO와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 서로 첨가량을 다르게 동시에 첨가하여 산소공공 및 주석공공을 제어한 경우의

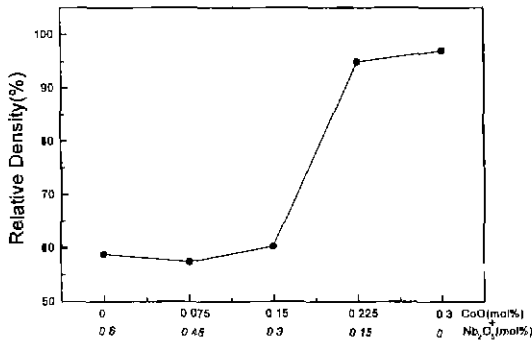


Fig. 5. Variation of sintered density of SnO<sub>2</sub> ceramics with concurrent addition of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and CoO.

소결밀도의 변화를 나타내었다. 이 경우 소결은 1400°C에서 2시간동안 산소분위기에서 행하였으며 승온속도는 분당 5°C로 고정하였다. 이 경우 CoO첨가량이 증가할수록 SnO<sub>2</sub> 요업체의 소결밀도는 증가하였다. 식 (1)과 식 (2)에서 나타낸 바와같이 CoO의 첨가는 산소자리에 공공을 생성시키는데 반하여 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가는 주석자리에 공공을 생성시킨다. 이 경우 이들 두 첨가물을 동시에 첨가하게 되면 산소공공과 주석자리 공공이 서로 반응하여 각각 자리의 공공량을 체계적으로 제어할 수 있게 된다. 결국 CoO의 첨가량이 증가하면 산소공공의 량은 증가하게 되는데 이에 따라 산소이온의 확산이 촉진되어 SnO<sub>2</sub>의 소결성이 증가된 것으로 판단된다. 이 또한, 산소이온의 확산이 SnO<sub>2</sub>요업체의 치밀화에서 율속단계임을 나타내고 있다.

#### 4. 결 론

SnO<sub>2</sub>의 소결시에 소결분위기 및 첨가제에 따른 치밀화와 입성장 거동을 살펴보았다. 먼저, 산소분압이 증가할수록 SnO<sub>2</sub>의 분해에 따른 휘발은 억제되었지만 치밀화는 미미하게 증가된 것으로 나타났다. 그런데 SnO<sub>2</sub>에 산소공공을 생성시키는 CoO를 첨가하고 동시에 SnO<sub>2</sub>의 휘발을 억제하는 산소분위기에서 소결하였을 때에는 높은 치밀화와 입자의 성장을 동시에 관찰할 수 있었다. 이와는 반대로, 주석공공을 생성시키는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가할 경우 치밀화와 입성장이 동시에 둔화되었다. 그외 CoO와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 비를 제어하여 동시에 첨가하는 경우에 산소공공을 체계적으로 제어할 수 있는데 산소공공 생성을 유발시키는 CoO량의 함량이 증가할수록 치밀화에 유리한 것으로 나타났다.

따라서, SnO<sub>2</sub>의 경우 산소분압이 증가될수록 휘발이 억제됨을 알 수 있었고 특히 SnO<sub>2</sub>의 치밀화의 율속단계가 산소공공의 확산에 있는 것으로 추정하였다.

#### REFERENCES

- S. Nishikawa, "The Influence of Substrate Temperature and Sputtering Gas Atmosphere on the Electrical Properties of Reactively Sputtering Indium Tin Oxide Films," *Thin Solid Films*, **135**, 219-228 (1986).
- Z.M. Jarzebski and J.P. Marton, "Physical Properties of SnO<sub>2</sub> Materials: III. Optical Properties," *J. Electrochem. Soc.*, **10**, 333C-346 (1976).
- 정완영, 박정은, 강봉휘, 이덕동, "탄화수소계 가스센서를 위한 SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>계 후막의 제조," *요업학회지*, **28**(9), 721-729 (1991).
- 차경현, 김영우, 박희찬, 김광호, "스퍼터링법으로 제조된 Pd-doped SnO<sub>2</sub> 박막의 수소가스 감도 특성," *요업학회지*, **30**(9), 701-708 (1993).
- 이종훈, 박순자, "침착 방법의 차이에 따른 Pd, Pt-SnO<sub>2</sub>의 프로판 가스 감응성 변화," *요업학회지*, **27**(5), 638-644 (1990).
- K.H. Kim, S.W. Lee, D.W. Shin and C.G. Park, "Effect of Antimony Addition on Electrical and Optical Properties of Tin Oxide Film," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(4), 915-21 (1994).
- 김광호, 김태옥, 천성순, "화학증착법에 의한 SnO<sub>2</sub> Film의 전기적 및 광학적 성질," *요업학회지*, **23**(5), 81-85 (1986).
- K. Ishiguro, T. Sasaki and T. Arai, "Optical and Electrical Properties of Tin Oxide Films," *J. Phys. Soc. Jap.*, **13**(3), 296-304 (1958).
- M.F. Ashby, "A first Report on Sintering Diagram," *Acta. Met.*, **22**(3), 275-89 (1974).
- T. Quadir, D.W. Readey, "Microstructure Evolution in SnO<sub>2</sub> and CdO in Reducing Atmosphere," pp. 159-169 of *Mat. Sci. Res. Vol. 16.*, Ed. by G.C. Kuczynski, A.E. Miller and G.A. Sargent. Plenum Press, New York. (1984).
- J.A. Varela, O.J. Whitemore and M.J. Ball, "Structure Evolution during the Sintering of SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>-2mole% CuO," pp. 259-268 of *Sintering'85* Ed. by G.C. Kuczynski, D.P. Uskokovic, H. Palmour III and M.M. Ristic, Plenum Press, New York. (1987).
- J.A. Cerni, E.R. Leite, D. Gouvea and E. Longo, "Effect of Cobalt(II) Oxide and Manganese(IV) Oxide on Sintering of Tin(IV) Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(3), 799-804 (1996).
- J.A. Cerni, M.S. Castro and C.M. Aldao, "Effect of the Additives on SnO<sub>2</sub> Varistors," 4th Euro Ceram. Vol. 5 pp. 499-504 *Electroceramics* Ed. by G. Gusmano and E. Traversa, printed in Italy (1995).
- S.J. Park, K. Hirota and H. Yamamura, "Densification of Nonadditive SnO<sub>2</sub> by Hot Isostatic Pressing," *Comm. Ceram. Inter.*, **10**(3), 116 (1984).
- S.J. Park, K. Hirota and H. Yamamura, "HIP of SnO<sub>2</sub>," pp. 791-795 of *Sintering'87* Vol. 1 Ed. by Elsevier Applied Sci., London, New York and Toyko(1988).
- N. Dolet, J.M. Heintz, L. Rabardel, M. Onillon and J.

- P. Bonnet, "Sintering mechanisms of 0.99SnO<sub>2</sub>-0.01CuO," *J. Mater. Sci.*, **30**, 365-368 (1995)
17. J.A. Varela, D. Gouvea, E. Longo, N. Dolet, M. Onil-  
ion and J.P. Bonnet, "The Effect of Additives on the  
Sintering of Tin Oxide," *Solid State Phenomena*, **25-  
26**, 259-268 (1992)