

β -SiC+39vol.%ZrB₂ 복합체의 전기저항률

신용덕*, 주진영*, 윤세원*, 황철*, 이종덕**, 송준태***
 *원광대학교 공과대학 전기전자공학부
 **서남대학교 공과대학 전기전자통신공학부
 ***성균관대학교 공과대학 전기전자 및 컴퓨터공학부

Electrical Resistivity of the β -SiC+39vol.%ZrB₂ Composites

Yong-Deok Shin*, Jin-Young Ju*, Se-Won Yoon*, Chul Hwang*, Jong-Deok Lee**, Joon-Tae Song***

* School of Electrical and Electronic Engineering, Wonkwang Univ..

**School of Electrical and Electronic Communication Eng., SeoNam Univ..

*** School of Electrical and Computer Engineering, Sung Kyun Kwan Univ.

Abstract - The electrical conductive mechanism and temperature dependence of electrical resistivity of β -SiC+ZrB₂ composites with Al₂O₃+Y₂O₃ contents were investigated. The electrical resistivity of hot-pressed composites was measured by the Pauw method from 25°C to 700°C. The electrical resistivity of the composites showed the PTCR(Positive Temperature Coefficient Resistivity) and follow the electrical conduction model for a homogeneous mixture of two kind of particles with different conductivity. Also, the electrical resistivity versus temperature curves indicate the formation of local chains of ZrB₂ particles.

1. 서론

2800°C정도의 고용점을 지닌 SiC는 열화학적으로 안정한 IV-IV화합물 반도체로 열전도성, 열충격 저항성, 낮은 열팽창계수(4.36×10⁻⁶/°C, 20~1000°C), 강도와 내산화성이 우수하지만¹⁾, 1000°C이하에서는 전기저항률이負(-)저항온도계수이기 때문에 온도 상승과 함께 전류를 억제할 수가 없어 과열이 발생한다.²⁾

반면에 천이금속의 붕화물인 ZrB₂는 일반적으로 3200°C의 고용점과 금속적인 도전성을 지녔지만 고온에서 도전체로 사용할 경우 강도 및 내산화성 등의 부족점이 문제가 된다. 따라서 SiC와 ZrB₂를 복합화하므로써, 도전성, 내산화성, 기계적 강도 등 저온 및 고온용 도전체로써 필요한 특성을 지닌 전력용 SiC-ZrB₂ 세라믹 히터를 개발할 수 있다.

본 연구에서는 β -SiC와 ZrB₂의 복합체에 액상소결과 소결성을 높이기 위해 첨가되었던 소결원조제 Al₂O₃+Y₂O₃량에 따른 전기저항률의 온도의존성을 Pauw법³⁾으로 조사하고 전도기구에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 출발 원료 및 혼합

본 실험에서 사용된 β -SiC와 ZrB₂는 독일 H. C. Starck사의 제품을 사용하였고, 소결첨가제로 쓰인 Al₂O₃와 Y₂O₃는 각각 일본 Showa Chemical Inc.사의 제품과 미국 Aldrich Chemical Company, Inc.사의 제품을 이용하였다.

출발원료는 β -SiC에 ZrB₂를 혼합하고, 이 혼합물에 1, 2, 3wt%의 Al₂O₃+Y₂O₃(6 : 4 mixture of Al₂O₃ and Y₂O₃)를 첨가하였다. 이렇게 준비된 시료는 아세톤 용액으로 polyurethane jar에서 SiC 불(10, 20 ϕ), 1:5 charge을 사용하여 24시간 동안 planetary

ball milling을 시킨 후 잘 건조시켰다. 건조된 시료는 60mesh 망체로 sieve를 하였다.

2.2 소결

β -SiC-ZrB₂에 Al₂O₃+Y₂O₃(6 : 4 mixture of Al₂O₃ and Y₂O₃)를 1, 2, 3wt%씩 각각 혼합하여 sieve된 분말을 흑연 몰드에 넣고 흑연 유도가열식 가압소결로(Astro, California, U.S.A)로 argon gas 분위기에서 소결시켰다.

소결방법은 1950°C까지 분당 10°C로 승온하고, 1950°C에서 4시간 동안 annealing 한 다음 분당 12.8°C로 냉각 시켰다. 여기에서 온도측정은 spot thermometer (TR-630A, Japan)을 사용하여 측정하였다.

승압은 1000°C에서 5.55MPa을 주고 매 40°C씩마다 0.97MPa을 승압하여서 1820°C까지 25MPa을 가한 뒤 1850°C까지 약 3분간 유지한 다음 1850°C에서 압력을 풀어주었다.

승온 및 냉각 프로그램을 Fig. 1에 나타내었으며, β -SiC에 ZrB₂를 혼합하고 이 혼합물에 Al₂O₃+Y₂O₃(6 : 4 mixture of Al₂O₃ and Y₂O₃)를 1, 2, 3wt%씩 첨가한 시편을 각각 SZ-AY₁, SZ-AY₂, SZ-AY₃로 명명한다.

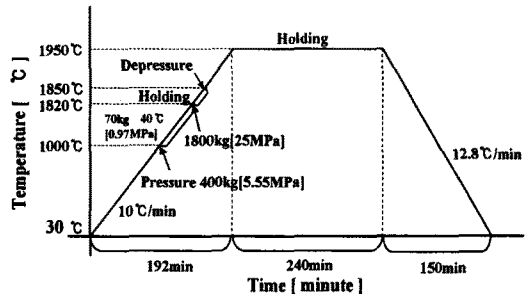


그림 1 승온 및 냉각 프로그램
 Fig. 1 Heating & cooling schedule

2.3 Pauw법의 전기저항률 측정

전기저항률은 Pauw법으로 실온부터 700°C까지 측정하였다. 시편의 모양과 회로도는 Fig. 2에 나타내었다.

Pauw 법에 사용된 시편은 대우중공업의 A320D(Sodick Ex 21, Japan) 선방전 가공기를 이용하여 wire-EDM(Electro Discharge Machining)으로 가공되었다. 접촉자는 3mm ϕ 의 황동을 사용했으며 시편에 접한 부분은 침형으로 설계했다. β -SiC-ZrB₂계 복합체의 전기저항률은 25°C에서 700°C까지 Pauw

법으로 11회를 측정하여 다음 식에 의해서 전기저항률 ρ 는 계산되었다.

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_1 + R_2}{2} \times f \left(\frac{R_1}{R_2} \right)$$

$$R_1 = \frac{V_{CD}}{I_{AB}} (\Omega) \quad R_2 = \frac{V_{BC}}{I_{AD}} (\Omega)$$

여기서,

V_{AB} : 단자 CD간에 전류 I_{CD} 를 흘렸을 때의 단자 AB간의 전압.

V_{CD} : 단자 AB간에 전류 I_{AB} 를 흘렸을 때의 단자 CD간의 전압.

f : 보정계수($R_1/R_2 < 1.5$ 이면, $f = 1$)

d : 시료의 두께.

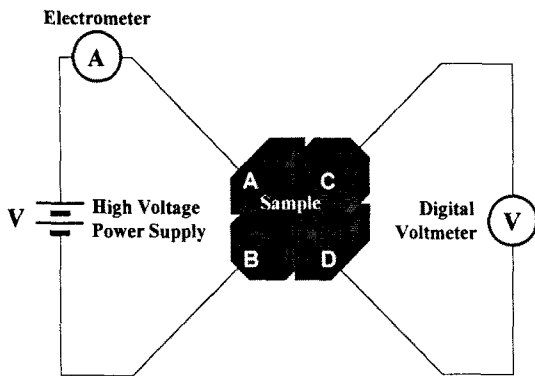


그림 2 Pauw법의 회로도
Fig. 2 Schematic diagram of Pauw method

3. 결과 및 고찰

3.1 상대밀도

Fig. 3에서 보여지듯이 상대밀도는 SZ-AY₁, SZ-AY₂, SZ-AY₃ 세 개의 시편에 대해 6개의 sample를 취하여 각 sample당 5회 실험한 측정치를 평균하였으며, 3wt%에서 97.3%로 가장 높고, Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 증가할수록 porosity는 9.21→4.54→2.7%로 감소하고 있다.

이것은 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 증가할수록 SiC와 Al₂O₃, Y₂O₃의 액상반응으로 나타난 액상소결의 증진이 많이 이루어졌기 때문이다. 또한 기공의 형성은 첨가제인 Al₂O₃+Y₂O₃가 고온에서 액상 소결되는 과정에서 volatile components인 Al₂O, Y₂O, SiO, CO등이 발생하면서 생성된 porosity 때문이며, 전하들의 이동을 방해하여 전기저항률을 높이는 데 주요 원인이므로 작용한다.

3.2 Pauw법

전기저항률은 Pauw법을 이용하여 세 가지 시편을 25℃에서 700℃사이의 온도 범위에서 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

SZ-AY₁, SZ-AY₂과 SZ-AY₃의 전기저항률은 25℃에서 각각 $1.72 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, $1.53 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, $1.58 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 을 나타내었고, 700℃에서 각각 $4.49 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, $4.12 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, $4.26 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 변화하고, SZ-AY₁, SZ-AY₂, SZ-AY₃ 모두 선형성을 지닌 PTCR특성을 나타내고 있다.

Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 증가할수록 Fig. 3에 보여

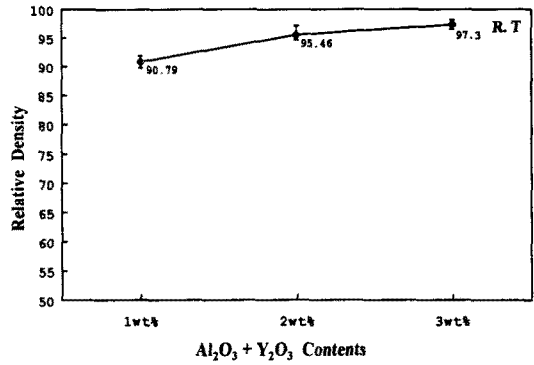


그림 3 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β -SiC-ZrB₂의 상대 밀도

Fig. 3 Relative density of the β -SiC+ZrB₂ with Al₂O₃+Y₂O₃ contents.

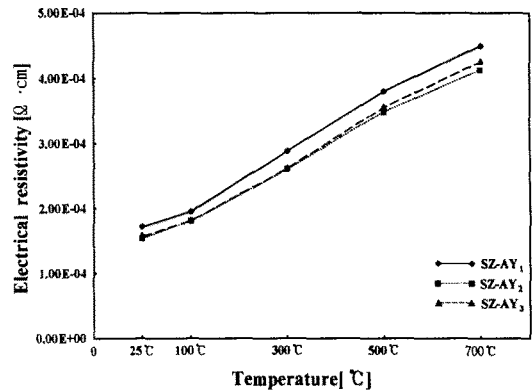


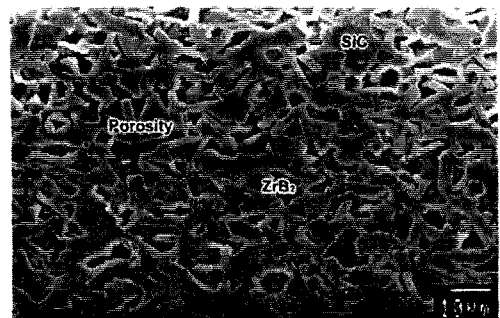
그림 4 SZ-AY₁, SZ-AY₂과 SZ-AY₃ 전기저항률의 온도 의존성

Fig. 4 Temperature dependence of electrical resistivity of SZ-AY₁, SZ-AY₂ and SZ-AY₃

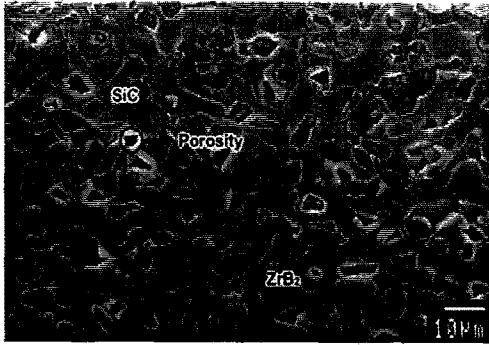
졌듯이 상대밀도는 증가하고 있지만, 전기저항률은 3wt%보다 2wt%에서 약간 낮게 나타나고 있지만 그 차이는 미미한 수준이다.

Fig. 5에서 나타나듯이 Al₂O₃+Y₂O₃를 1wt% 첨가 시 porosity가 가장 크게 나타난 반면에 2, 3wt% 첨가 시 때는 거의 같게 나타나고 있다.

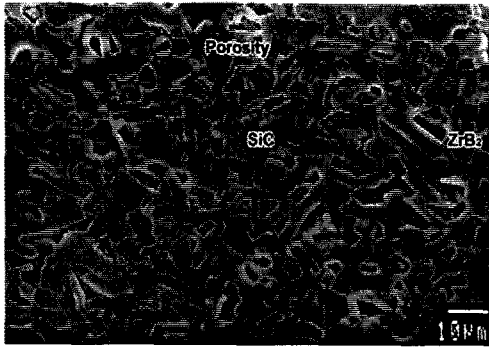
이러한 결과에서 전기전도기구⁴⁾는 Fig. 6에 나타난 바와 같이 grain을 따라서 흐르는 전류 I_g가 지배적이라고 사료되고, ZrB₂입자의 chain formation이 전기저항률에 영향을 미치는 것으로 사료된다.



(a) SZ-AY₁



(b) SZ-AY₂



(c) SZ-AY₃

그림 5 Al₂O₃+Y₂O₃ 첨가량에 따른 β-SiC+ZrB₂ 복합체의 엇칭면 SEM 사진

Fig. 5 SEM micrographs of the etched surface of β-SiC+ZrB₂ composites with Al₂O₃+Y₂O₃ additives

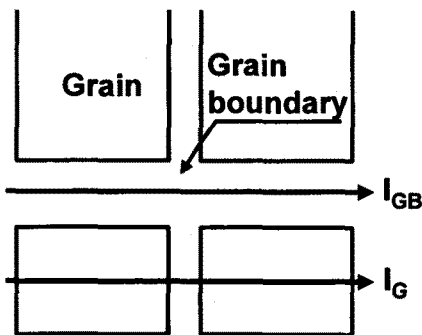


그림 6 2차원적 전기전도도모델.

Fig. 6 Two dimensional electrical conduction model

I_{GB} : Current along grain boundaries.

I_G : Current across grain boundary.

4. 결 론

고온가압소결법으로 제조한 β-SiC+ZrB₂ 복합체의 전기저항률의 온도의존성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

SZ-AY₁, SZ-AY₂과 SZ-AY₃의 전기저항률은 25℃에서 각각 $1.72 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, $1.53 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, $1.58 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 을 나타내었고, 700℃에서 각각 $4.49 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, $4.12 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, $4.26 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 변화하고, SZ-AY₁, SZ-AY₂, SZ-AY₃ 모두 선형성을 지닌 PTCR특성을 나타내고 있다.

이러한 전기저항률에 가장 큰 영향을 미치는 것은 porosity와 ZrB₂의 chain formation으로 사료된다.

(참 고 문 헌)

- [1] Patricia A. Hoffman "Thermo Elastic Properties of Silicon Carbide-Titanium Diboride Particulate Composites" M. S Thesis, PennState Univ., 1992.
- [2] Hideto Hashiguchi and Hisashi Kimugasa "Electrical Resistivity of α-SiC Ceramics Added with NiO" J. Ceram. Soc. Japan, 102[2], pp. 160-164, 1994.
- [3] "Philips Research Reports", 13, pp. 1-9, 1958.
- [4] Yong-Deok Shin, Jin-Young Ju, Ju-Sung Kwon "Electrical Conductive Mechanism of Hot-pressed α-SiC-ZrB₂ Composites" Trans., KIEE, Vol., 48C, NO. 2, FEB. pp. 104-108, 1999.