

熱에 安定한 Ceramic Resistor 의 製造에 관한 研究

安永弼·金相都·崔 權*

漢陽大學校 工科大學 窯業工學科

(1975年 3月 15日 接受)

Studies on Thermostable Ceramic Resistors

Young-Pil Ahn, Sang-Wook Kim and Long Choi

Department of Ceramic Engineering, Han-Yang University

(Received Mar. 15, 1975)

ABSTRACT

Ceramic resistors to be stable at high temperature were manufactured from using MgO, SiO₂, SnO₂, Bi₂O₃, and CeO₂ by sintering in air at 1250°C. Electrical resistivity with elevated temperatures was studied for the various systems of the above oxides. The resistor, 1.0 MgO-1.0 SiO₂-0.575 SnO₂-0.005 Sb₂O₃-0.025 Bi₂O₃-0.013 CeO₂ has the resistivity, $(14.55 \pm 0.3) \times 10^3$ ohm in a temperature range from 25°C. to 800°C. It is concluded that the ceramics prepared by a dielectric compound and metal oxide semi-conductor has a good thermostability for electrical applications.

1. 緒 論

Thermostable ceramic resistor란 일종의 電氣 抵抗體로서 電氣機器의 附品으로 使用할때에 機器의 使用으로 因하여 熱이 發生하여도 그 固有抵抗値의 變動이 比較的 없는 磁器質抵抗體를 말한다. 金屬 및 金屬合金의 溫度에 따른 電氣抵抗과 金屬酸化物 및 窯業體의 電氣抵抗은 서로 相反된 電氣的 性質을 갖고있다¹⁾. 卽 金屬은 溫度가 上昇함에 따라 그 電氣抵抗이 增加하고 金屬酸化物 및 窯業體는 오히려 감소한다. 이와같이 서로 相反된 電氣的 特性을 갖인 두가지 物質 卽 金屬과 金屬酸化物를 混合하여 하나의 抵抗體를 만든다면 서로 그 特性이 相殺되어 耐熱性이 있고 熱에 安定한 電氣抵抗體를 갖게되어 溫度變化에 無關한 固有抵抗値를 갖고있는 電氣抵抗體를 만들수 있다는것이 널리 알려

져 있다²⁾. 金屬과 金屬酸化物를 混合하여 하나의 ceramic resistor를 製造할때는 반드시 還元雰囲気에서 燒結하여야 한다. 이와같이 만든 電氣抵抗體는 大氣中에서는 사용할수 없고 不活性가스나 窒素가스중에서 사용하더라도 그 特性이 使用回數를 거듭함에 따라 약화되어 長期間 사용할수 없다. 또한 金屬과 金屬酸化物의 復合體는 서로 熱膨脹係數의 差異가 甚해 熱衝擊에 약하다. 그러나, 耐火物類나 金屬酸化物의 各기 다른 特性을 利用하여 窯業體인 電氣抵抗體를 만들면 空氣中에서 長時間 사용하더라도 劣化가 없고 耐熱性이 클 뿐만 아니라 熱衝擊에도 安定하다. 本實驗에서는 金屬酸化物類만을 混合 燒結하여 金屬酸化物 特有的 結晶 및 그 結晶缺陷(crystal defect)에 起因한 電氣傳導體를 얻어 그 特性을 究明하고 溫度變化에 따른 그 固有抵抗値의 安定性을 檢討하고자 하였다. 따라서 MgO-SiO₂系 鑛物相을 稀釋劑로 하였고 電氣傳導性인 SnO₂ 結晶의 成長과 格子缺陷을 促進시키기 위하여 Sb₂O₃,

* 現在 韓國科學技術情報센터 勤務

Bi₂O₃ 및 CeO₂ 를 附加的으로 添加하여 ceramic resistor 를 제조하였다.

2. 實驗方法

2-1 試料

本 實驗에 使用한 MgO, SiO₂, SnO₂, Sb₂O₃ 및 CeO₂ 는 純度 99.9% 以上인 化學試藥 一級以上인 化合物을 試料로 使用하였다.

2-2 成型 및 燒成

各 系列의 試料組成物을 중류수에 混合 分散시킨 후 건조하고 다시 粉碎한 후 粘結劑로 5% polyvinyl alcohol 을 加하여 直徑 0.5cm 길이 1.5cm 圓柱形으로 成形한 후 서서히 건조하고 600°C 에서 1時間 soaking 하여 粘結劑를 完全히 연소시킨 후 燒成하였다. 燒成溫度는 豫備實驗에서 高溫현미경등을 使用하여 最適 燒成溫度을 測定하였던바 1250°C 가 가장 적합하였다. 溫度를 보다 高溫으로 하면 燒結時間을 단축할 수 있으나 Bi₂O₃, Sb₂O₃ 및 SnO₂ 가 증발하는 현상이 나타나 가능한 한 낮은 溫度에서 燒結하였다. 溫度上昇速度는 180°C/hr. 로 SiC 發熱體 電氣爐를 使用하였으며 最適溫度인 1250°C 에서 2時間 維持시킨 후 自然冷却하였다.

2-3 電氣抵抗의 測定

燒結試片의 溫度變化에 따른 抵抗值의 變動을 測定하기 위하여 먼저 圓柱形 燒結試片을 單位길이 1cm 로 切斷하고 兩端을 연마하여 caliper 로 그 길이를 測定하였다. 兩端面은 電氣傳導性 silver paste 를 바른 후 J. R. Hensler 電氣抵抗測定 裝置³⁾를 使用하여 常溫에서 800°C 까지 電氣抵抗值의 變化를 測定하였다. J. R. Hensler 電氣抵抗測定 裝置의 溫度上昇 速度는 10°C/min 로 하였으며 wheatstone bridge 의 測定限度는 0.01 Ω~10 mega Ω 이었다.

2-4 X線 回折分析

磁器類 抵抗體의 電氣傳導性和 添加劑의 영향에 따른 SnO₂ 結晶의 發達狀態의 相對的인 變化를 比較檢討하기 위하여 Shimazu 社製 X-ray 回折分析器를 使用하였으며 CuKα 線으로 2θ 角 0°에서 60° 까지 回折分析하였다.

3. 實驗結果

3-1 MgO-SiO₂-SnO₂ 및 MgO-SiO₂-SnO₂-Sb₂O₃ system

이 system 에서는 Table 1 의 hatch composition 에 나타난 바와같이 No. S-1 은 MgO-SiO₂-SnO₂ 만의 混合 燒結體이고 No. S-2~4 는 여기에 다시 Sb₂O₃ 를 添加한 것이다.

Table 1. Batch Composition of MgO-SiO₂-SnO₂-Sb₂O₃ system.

composition Batch No.	MgO	SiO ₂	SnO ₂	Sb ₂ O ₃
S-1	1.0 mole	1.0 mole	0.5 mole	—
S-2	"	"	"	0.003 mole
S-3	"	"	"	0.005 "
S-4	"	"	"	0.007 "

이들 燒結體의 溫度에 따른 電氣抵抗值의 變化는 Fig. 1 과 같다.

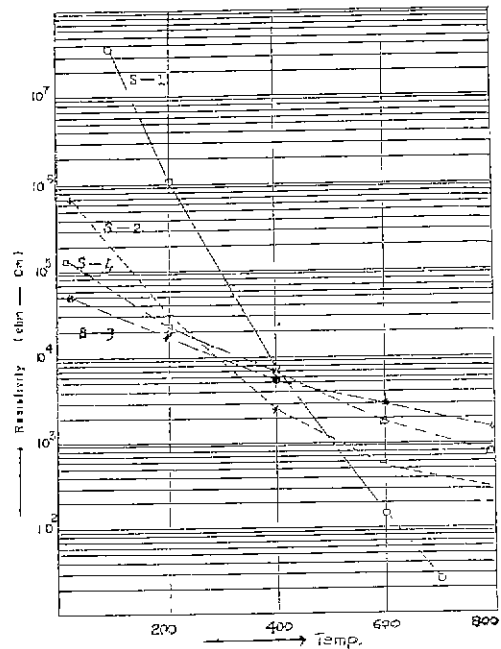


Fig. 1 Electrical resistance with temperature for MgO-SiO₂-SnO₂-Sb₂O₃ system.

이 system 에서 MgO-SiO₂ 는 稀釋劑로 使用되었고 이들의 가능한 燒結生成物은 forsterite (2MgO · SiO₂) enstatite (MgO · SiO₂) 또는 protoenstatite (MgO · SiO₂) 이다. 이들은 高溫絶緣體 (high temperature insulator) 로 널리 使用되고 있으며 low dielectric loss 및 high electrical resistance 인 特性을 지니고 있는 誘電體 (dielectric compound)이며 熱衝擊에 安定하다. 이와같은 比較的 安定한 金屬酸化物에 SnO₂ 를 添加하여 傳導性

을 얻고 이 傳導性을 보다 向上시키는 結果를 나타낸 Sb_2O_3 를 소량 添加했을때의 電氣抵抗値의 溫度에 따른 變化를 wheatstone bridge 로 測定하였다. Fig. 1 을 보면 batch No. S-1 의 熱結晶은 $200^{\circ}C$ 에서 抵抗値가 $1.07 \times 10^4 \Omega$ 인 것이 溫度增加에 따라 急激히 저하되었으며 $800^{\circ}C$ 에서는 그 抵抗値가 5.5Ω 로 저하하였다. 이러한 現狀은 溫度變化에 따라 그 抵抗値가 쉽게 變動됨을 나타내며 熱안정성이 좋지 못함을 나타내고 있다. Sb_2O_3 를 0.005 mole 含有한 S-3 은 이를 含有하지 않은것과 比較하여 불매 常溫에서 電氣傳導性의 顯隔한 增加 現狀이 나타났다.

batch No. S-3 에 있어서 常溫에서의 抵抗値는 $5.60 \times 10^4 \Omega$ 이었으며 $800^{\circ}C$ 에서 $2.00 \times 10^3 \Omega$ 이었다. 이는 Sb_2O_3 를 添加하지 않은것과 比較하여 불매 graph 상에 나타나 있는바와 같이 溫度變化에 따른 抵抗體의 抵抗値變化가 적었으며 보다 熱에 對한 安定성이 向上되었음을 나타낸다. 이들의 X-ray diffraction pattern (Fig. 2)에서 $CuK\alpha$ 로 SnO_2 의 主 peak 인 $2\theta=26.6^{\circ}$ 의 位置에 있는 peak 의 높이를 比較하여 보면 Sb_2O_3 0.005 mole 첨가한 S-3 의 Sb_2O_3 peak 가 가장 크게 나타나 있다.

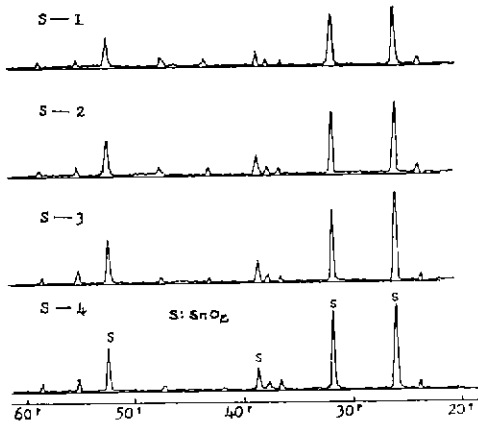


Fig. 2 X-Ray Diffraction Patterns of $MgO-SiO_2-SnO_2-Sb_2O_3$ System Sintered at $1250^{\circ}C$, 2 hrs.

即 Sb_2O_3 의 소량 첨가에 의하여 磁器類 電氣抵抗體의 SnO_2 結晶成長이 보다 促進되었고 이로 因하여 電氣傳導性 및 熱에 對한 安定성이 向上되었다.

3-2 $MgO-SiO_2-SnO_2-Sb_2O_3-Bi_2O_3$ system.

$MgO-SiO_2-SnO_2-Sb_2O_3$ system 에 있어서는 Fig. 1 에서 보여주는 바와같이 Sb_2O_3 를 0.005 mole 첨가 하였을

때 抵抗値의 溫度에 따른 變化가 比較的 減小되었다.

이 system 에서는 Table 1 의 batch No. S-3 에 $Bi_2(SnO_2)_3(Bi_2O_3-SnO_2)$ 을 Table 2 에 表示된 바와같이 添加하여 $1250^{\circ}C$ 에서 2 時間 soaking 하여 燒結한 抵抗體의 溫度에 따른 抵抗値의 變化를 測定檢討하였다. 이를 graph 로 나타내면 Fig. 3 과 같다.

Table 2. Batch composition of $MgO-SiO_2-SnO_2-Sb_2O_3-Bi_2O_3$ system.

composition Batch No.	MgO	SiO ₂	SnO ₂	Sb ₂ O ₃	Bi ₂ (SnO ₃) ₃
S-3	1.0 mole	1.0 mole	0.5 mole	0.005 mole	—
B-1	"	"	"	"	0.015 mole
B-2	"	"	"	"	0.020 "
B-3	"	"	"	"	0.025 "
B-4	"	"	"	"	0.030 "

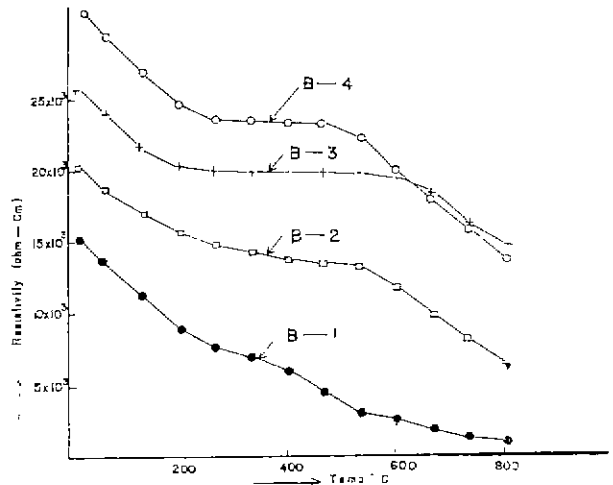


Fig. 3 Electrical resistance with temperature for $MgO-SiO_2-Sb_2O_3-Bi_2O_3$ system.

batch No. S-3 에 $Bi_2(SnO_3)_3$ 를 0.015 mole 添加한 batch No. B-1 은 常溫에서 $15.5 \times 10^3 \Omega$ 이었으며 電氣抵抗値가 溫度上昇에 따라 强하 하다가 $300^{\circ}C$ 를 前後하여 약간의 安定성을 보였으며 $400^{\circ}C$ 부터 다시 强하하여 $800^{\circ}C$ 에서는 $1.00 \times 10^3 \Omega$ 을 나타내었다. batch No. B-2, B-3 과 B-4 는 各各 $300 \sim 500^{\circ}C$, $200 \sim 600^{\circ}C$ 와 $200 \sim 500^{\circ}C$ 의 溫度 범위내에서 完만한 曲線을 나타내고 있다. 即 이 溫度 범위내에서 熱에 安定성을 보여

주요 있다. 특히 B-3은 常溫에서 $25.5 \times 10^3 \Omega$ 인 抵抗値가 200°C에서 $20.20 \times 10^3 \Omega$ 으로 그 抵抗値가 감소되었으나 200°C부터 600°C까지 安定性을 나타내며 抵抗値 $19.85 \times 10^3 \Omega$ 을 나타내고 있다. 바꾸어 말하면 200~600°C間에 固有抵抗値의 變動이 $0.35 \times 10^3 \Omega$ 인 抵抗體를 얻었으며 이는 他種의 抵抗體와 比較하여 볼 때⁴⁾⁵⁾ 相當한 安定性을 나타내고 있다.

batch No. S-3과 batch No. B-3의 X-ray diffraction pattern을 比較하여 보았더니(Fig. 4) 거의 同一하며 SnO_2 의 結晶成長에는 無關係였으나 抵抗體의 熱에 對한 安定性은 $\text{Bi}_2(\text{SnO}_3)_3$ 의 添加로 向上함을 나타냈다.

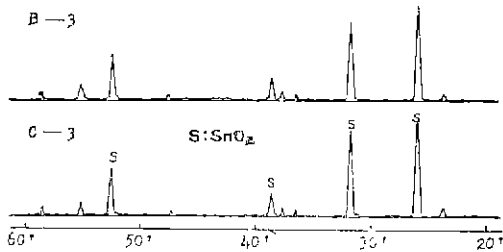


Fig. 4 X-ray diffraction pattern for $\text{MgO-SiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ system sintered at 1250°C, 2hrs.

3-3 $\text{MgO-SiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ System

$\text{MgO-SiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ system은 Fig. 3에 나타난 바와같이 溫度에 따른 抵抗値의 變動은 一般的으로 常溫에서 200°C까지는 急激히 감소되고 200°C~600°C 사이에는 比較的 安定性을 나타내었다. 이 安定度가 가장 높은 batch No. B-3의 組成에 微量의 CeO_2 를 添加한것을 Table 3에 나타냈으며 이것을

Table 3. Batch composition of $\text{MgO-SiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ system.

batch No. \ composition	MgO	SiO ₂	SnO ₂	Sb ₂ O ₃	Bi ₂ (SnO ₃) ₃	CeO ₂
B-3	1.0 mole	1.0 mole	0.5 mole	0.005 mole	0.025 mole	—
C-1	"	"	"	"	"	0.010 mole
C-2	"	"	"	"	"	0.012 "
C-3	"	"	"	"	"	0.013 "
C-4	"	"	"	"	"	0.018 "

前記한 바와 同一한 條件으로 成形 燒結시킨 抵抗體의 溫度에 따른 그 抵抗値의 變動은 Fig 5에 表示하였다. Fig. 3과 Fig. 5를 比較하여 볼때 CeO_2 의 添加로 20~200°C 範圍內에 있어서도 그 安定性이 크게 向上되었을 뿐만 아니라 오히려 金屬抵抗體와 類似한 性質을 다소 보여주고 있다.

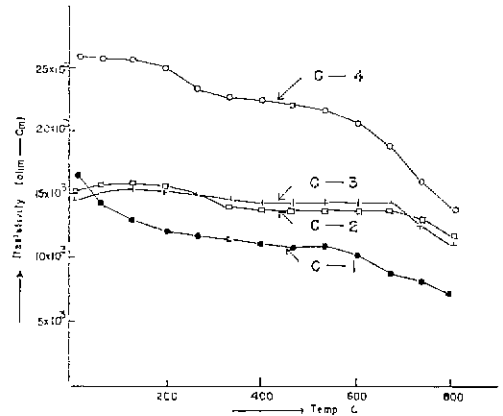


Fig. 5 Electrical resistance with temperature for $\text{MgO-SiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ system.

Fig. 5를 보면 No. C-3은 20°C에서 $14.85 \times 10^3 \Omega$ 인 抵抗値가 200°C까지 溫度를 상승시켰을때 그 抵抗値가 다소 增加하는 경향을 나타내며 200°C에서 $15.05 \times 10^4 \Omega$ 인 抵抗値를 나타내고 있어 이 溫度 區間에서는 $0.20 \times 10^3 \Omega$ 인 抵抗 增加 現狀을 나타내고 있어 熱에 安定性을 보여줄 뿐만 아니라 磁器類抵抗體로서 다소 金屬性을 나타내고 있다. 溫度 200~600°C의 範圍에 있어서도 抵抗値의 變動은 Fig. 3의 S-3가 나타낸 성질을 그대로 유지하여 그 抵抗値의 變動이 거의 같은 現狀을 나타내고 있었다.

Fig. 5의 No. C-3을 보면 20°C로부터 660°C까지 溫度를 상승시켰을때 그 抵抗値의 全 變化는 $14.85 \times 10^3 - 14.25 = 0.6 \times 10^4 \Omega$ 인 結果를 보여주고 있다.

이와같이 큰 溫度 變化에서도 熱安定性이 比較的 큰 것을 얻었다. batch No. B과 batch No C의 X-ray diffraction pattern을 比較하여 보았더니 Fig. 6에 나타난 바와같이 微量의 CeO_2 의 添加로 SnO_2 의 結晶成長이 다소 發達된 現狀을 나타내고 있을 뿐이다.

實際 이 磁器類抵抗體의 主成分은 MgO , SiO_2 및 SnO_2 이며 添加劑로 使用된 Sb_2O_3 , Bi_2O_3 및 CeO_2 는 微量이여서 이들 成分에 依한 뚜렷한 peak는 찾아 볼 수 없었다.

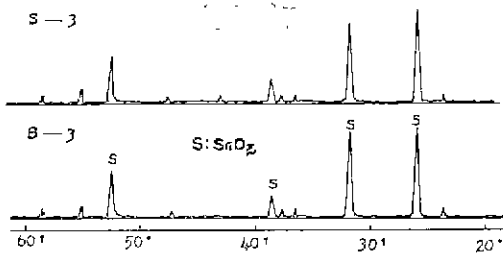


Fig. 6 X-ray diffraction pattern for MgO-SiO₂-SnO₂-Sb₂O₃-Bi₂O₃-CeO₂ system sintered at 1250°C, 2hrs.

3-4 稀釋劑 MgO-SiO₂ 量에 따른 影響

Table 4의 MgO-SiO₂ 稀釋劑의 加減에 따른 抵抗値와의 關係는 Fig 7과 같다.

Table 4. Modified batch composition of MgO-SiO₂-SnO₂-Sb₂O₃-Bi₂O₃-CeO₂ system.

batch No.	composition					
	MgO	SiO ₂	SnO ₂	Sb ₂ O ₃	Bi ₂ (SnO ₃) ₃	CeO ₂
MS-1	1.05 mole	1.05 mole	0.5 mole	0.005 mole	0.025 mole	0.013 mole
MS-2	0.95 "	0.95 "	"	"	"	"
MS-3	0.90 "	0.90 "	"	"	"	"
MS-4	0.85 "	0.85 "	"	"	"	"
MS-5	0.80 "	0.80 "	"	"	"	"

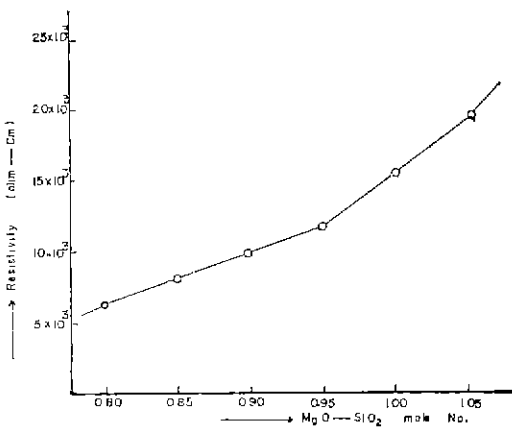


Fig. 7. Relation between electrical resistance and composition of MgO-SiO₂ for table 4.

MgO-SiO₂의 量이 감소하면 그 抵抗値가 감소하고 그 量이 增加하면 抵抗値도 增加하는 경향을 나타내고 있다.

4. 考 察

現在 흔히 사용하고 있는 電氣抵抗體는 熱에 不安定하여 使用中 發生하는 熱에 依하여 쉽게 그 固有抵抗値가 變動한다. 그러나, 熱에 安定한 ceramic 抵抗體는 높은 熱을 받아도 그 抵抗値가 일정히 유지될 뿐만 아니라 그 수명이 其他의 抵抗體와 比較하여 불래 半永久的이며 耐熱性이 커서 金屬合金 또는 炭素抵抗體와는 比較가 되지않는 여러가지 長點을 지니고 있으나 다만 그 제조 과정에 많은 難點을 지니고 있다. 그러나 電子工業의 發展으로 오늘날 널리 開發되고 있다.

本報에서는 먼저 金屬酸化物만으로 熱에 安定한 抵抗體를 開發하였으며 이 抵抗體는 특히 使用中 熱이 많이 發生하는 電氣電子 部分品用으로 適合한 것으로서 熱衝擊³⁾에 강한 特性을 지니고 있고 比較的 높은 溫度에서도 그 抵抗値가 一定히 유지된다.

MgO-SiO₂-SnO₂-Sb₂O₃ system에 있어서 傳導性이 큰 SnO₂는 熱衝擊에 比較的 強하여⁵⁾ 이를 主成分으로 한 抵抗體 역시 熱衝擊에 강한 性質을 지니고 있다. 即 섭씨 1300°C에서 急冷하여도 龜裂이 發生하지 않는다. 앞에서 記述한 바와같이 傳導性은 SnO₂의 結晶의 成長에 依存되어있는 것으로 생각되며 SnO₂의 非結晶狀態는 溫度가 常溫일때 거의 傳導性이 없다. Sb₂O₃를 微量 添加하여 燒結한 抵抗體는 X-ray pattern을 檢討하여 불래 그 結晶成長이 잘 發達되어 있다. 微量의 Sb₂O₃는 SnO₂의 結晶成長 鑛化劑로 作用하는 性質을 지니고 있다고 推定되며 그 一部는 SnO₂의 結晶에 關與하여 SnO₂의 晶結에 缺陷을 주어 傳導性이 增加되었다고 생각된다. Table 1 組成의 燒結 結晶은 勿論 傳導性을 가지고 있으나 熱을 加하면 耐火物等 金屬酸化物類와 마찬가지로 그 抵抗値가 감소한다. 이러한 現象은 bismuth stanate의 添加로 크게 向上되었다. 即 bismuth stanate는 磁器體 內部에서 Bi_{2n}(SnO₃)_{3n}인 polymer 狀態로 存在하여 熱을 받으면 Bi_{2n}(SnO₃)_{3n} ⇌ Biⁿ⁺ + Bi_{2n-1}(SnO_{3n})⁻⁻⁻等 可逆反應으로 金屬的 電氣의 性質을 나타내고 있다고 推定되며 少量의 CeO₂의 添加는 이 可逆反應을 보다 促進시키는 促進劑가 되었을 것이라고 推定하고 있다.

勿論 Ce의 ion 半徑은 Sn의 ion 半徑보다 커서 SnO₂의 結晶缺陷을 助長하는 性質을 가지고 있어 이로 因한 傳導性의 增加現象을 나타내리라 믿어진다.

MgO-SiO₂-SnO₂ 에 微量을 CeO₂ 를 添加燒結한 것과 MgO-SiO₂-SnO₂ 에 微量의 Sb₂O₃ 添加 燒結한 것의 X-ray diffraction 을 比較하여 볼때 CeO₂ 는 SnO₂ 의 結晶成長을 促進시키는 性質은 多少있으나 傳導性的 增加現象은 볼수 없는 點으로 미루어 볼때 bismuth stannate 가 熱에 依한 分解生成의 促進劑로 作用한다고 믿어지고 있다.

5. 結論

酸化物半導體에 依한 電氣抵抗體의 제조시 MgO-SiO₂-SnO₂-Sb₂O₃-Bi₂O₃-CeO₂ system 에 있어서 MgO-SiO₂ 는 稀釋劑로 電氣抵抗性的의 增減劑로 사용하고 微量의 Sb₂O₃ 를 添加하던 SnO₂ 의 結晶成長이 發達하여 電氣傳導性이 向上되며 熱에 安定性도 多少 向上하나 낮은 溫度範圍(20~200°C)에서 抵抗體의 熱安定性을 크게 向上한다.

本 研究 遂行에 많은 協助를 아끼지 않으셨던 黃正吉 金建國 兩君에게 感謝한다.

Reference

1. J. R. Hensler and E. C. Henry, "Electrical resistance of some refractory oxides and their mixtures in the temperature range 600°C. to 1500°C.," *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**(3) 76-83 (1953).
2. Edward Henry, "Electrical Ceramics," p 93, 101-106, Doubleday & Company, Inc. New York (1969).
3. Derald A. Stuart and Orson L. Anderson, "Application of rate-process theory to glass-electrical conductivity," *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**(1) 27-33 (1950).
4. 吉木文平: 耐火物工學 P. 185-194. 技報堂. 東京 (1963).
5. John Quirk and C. G. Harman, "Properties of a tin oxides base ceramic body," *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**(1) 24-26 (1954).
6. Fujiwaia, "Ceramic dielectrics," *U.S.* 355,067 (CE 106-36 Co 46) (1971).
7. Fujiwaia, "Improved titanate ceramics having high dielectrical constant," *U.S.* 348,680 (CE 106-39 Co 46 H 01b) (1971).
8. S. S. Manson and R. W. Smith, "Theory of thermal shock resistance of brittle materials bases on Weibull's statistical theory of strength," *J. Am. Ceram. Soc.*, **38** (1) 18-27 (1955).
9. Malcolm McQuarrie, "Structural behavior in the system (Ba, Ca, Sr) TiO₂ and its relation to certain dielectric character," *J. Am. Ceram. Soc.*, **38** (12) 444-449 (1955).
10. William W. Coffen, "Antimonates as additives to barium titanate dielectric bodies," *J. Am. Ceram. Soc.*, **39** (4) 154-158 (1956).