

Electrical Conductive Mechanism of Hot-pressed α -SiC-ZrB₂ Composites

辛龍德* · 朱陳榮** · 權周星***
(Yong-Deok Shin* · Jin-Young Ju** · Ju-Sung Kwon***)

Abstract - The electrical conductive mechanism and temperature dependence of electrical resistivity of α -SiC-ZrB₂ composites with ZrB₂ 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 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. In case of α -SiC-ZrB₂ composites containing above 39vol.% ZrB₂ showed positive temperature coefficient resistance(PTCR), whereas the electrical resistivity of α -SiC-21vol.% ZrB₂ showed negative temperature coefficient resistance(NTCR).

Key Words : Pauw method, PTCR, NTCR.

1. 서론

2800°C 정도의 고용점을 지닌 SiC는 열화학적으로 안정한 IV-IV 화합물 반도체로 열전도성, 열충격저항성, 낮은 열팽창 계수($4.36 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 20~1000°C), 강도와 내산화성이 우수하지만[1], 1000°C 이하에서는 전기저항률이 α -SiC와 ZrB₂의 전기저항률의 차이 때문에 온도 상승과 함께 전류를 억제할 수가 없어 과열이 발생한다[2]. 파괴인성치는 $3\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이고 가공이 어렵기 때문에 광범위한 응용에 제한을 받는다[3].

반면에 천연금속의 붕화물인 ZrB₂는 일반적으로 3200°C의 고용점과 금속적인 도전성을 지녔지만 고온에서 도전체로 사용할 경우 강도 및 내산화성 등의 부족점이 문제가 된다[4].

따라서 SiC와 ZrB₂를 복합화함으로써, 도전성, 내산화성, 기계적 강도 등 저온 및 고온용 도전체로써 필요한 특성을 지닌 전력용 SiC-ZrB₂ 세라믹 히터를 개발할 수 있다. 파괴인성치의 개선은 입자 또는 휘스커보강 등을 통하여 이루어진다[5-7].

본 연구에서는 α -SiC-ZrB₂ 세라믹 복합체의 방전가공을 이용한 복잡한 형상의 가공 가능성과 도전성 향상을 이를 목적으로 α -SiC와 ZrB₂의 체적비에 따른 전기저항률의 온도의존성을 4-탐침법[8]과 Pauw법[9]으로 조사하였다. 그 결과를 R. Landauer의 effective medium theory[10]와 비교하고 전기전도기구에 대하여 고찰하였다.

*** 準 會 員 : 三養電子窯業(株) 附設 基礎 研究所 研究員

** 準 會 員 : 圓光大學 大學院 電氣工學科 博士課程

* 正 會 員 : 圓光大學 電氣電子工學部 教授

接受日字 : 1998년 8월 28일

最終完了 : 1998년 12월 19일

2. 실험방법

2.1 출발 원료 및 시편제조

본 실험에서 사용된 α -SiC 분말과 첨가제인 ZrB₂ 분말(평균입경은 2 μm)은 (독)HCST사의 Grade UF-15와 Grade B제품인 산업용 분말을 사용하였다. α -SiC는 소결조제로 붕소(0.5wt.%)와 탄소(3.0wt.%)가 혼합된 분말이며 평균입경은 0.5 μm , 비표면적은 15m²/g이다.

α -SiC에 ZrB₂를 0, 21, 39, 55vol.%의 체적분율로 혼합한 각각의 분말을 acetone용액으로 polyurethane jar에서 SiC볼(10:20mm ϕ =1:1)을 사용하여 24시간동안 습식 planetary ball milling한 후 건조하였다. 건조 후 응집체를 없애기 위하여 표준망체를 사용하여 100 μm 이하로 입도 조절하였다. 입도 조절한 분말은 유기결합제를 제거하기 위하여 700°C 질소 분위기 하에서 6시간 동안 탈지 시켰다.

소결은 고온가압 소결법으로 내부를 graphite foil로 둘러싼 60mm ϕ , 150mmL 크기의 흑연 몰드에 α -SiC-ZrB₂ 혼합 분말을 넣고 흑연 유도가열식 가압소결로(vacuum industry)에서 진공도 10⁻⁴ torr 조건하에서 1000°C까지는 40°C/min, 1000~2000°C까지는 20°C/min의 승온속도로 가열하였다.

압력은 상온에서 1000°C까지 5MPa로 유지시킨 후 1000°C~2000°C까지 매 200°C 승온할 때 5MPa씩 승압한 후 2000°C에서 60분간 유지시켰다. 냉각과 강압은 승온, 승압의 반대조건으로 하였으며 1000°C 이후에는 로냉시켰다.

2.2 전기저항률 측정

2.2.1 R. Landauer의 effective medium theory

R. Landauer의 effective medium theory[10]는 그림 1에 표시한 바와 같이 전기 전도율이 σ_1 과 σ_2 인 두종류의 입자가 랜덤하게 분산되어 있고 복합체의 시편의 크기가 grain에 비해 충분히 큰 경우를 말한다. 두입자의 체적률이 $x_1, x_2(1-x_1)$ 일 때 σ_m 은 다음 식(1)에 의해서 연산된다.

$$\sigma_m = \frac{1}{4} [(3x_1 - 1)\sigma_1 + (3x_2 - 1)\sigma_2 + \{((3x_1 - 1)\sigma_1 + (3x_2 - 1)\sigma_2)^2 + 8\sigma_1\sigma_2\}^{\frac{1}{2}}] \quad (1)$$

α -SiC와 ZrB_2 의 체적률에 따른 전기저항률 ρ 값을 연산한 결과를 그림 2에 나타내었으며 각각의 전기전도도 σ 값은 α -SiC와 ZrB_2 의 최대, 최소값으로 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{max: } \sigma_{SiC} &= 10, \quad \sigma_{ZrB_2} = 1/1.5 \times 10^{-5}, \\ \text{min: } \sigma_{SiC} &= 1/1.8, \quad \sigma_{ZrB_2} = 1/4.5 \times 10^{-5} \text{ [단위: S/cm]} \end{aligned}$$

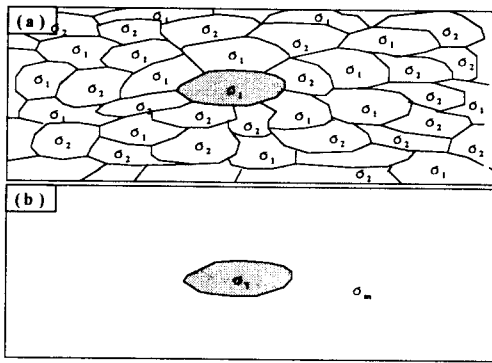


그림 1 실효매질이론의 모델

Fig. 1 Model for the effective medium theory

- (a) The shaded grain of conductivity σ_1 is surrounded by grains of conductivity σ_1 or σ_2
- (b) The surrounding grains are imagined to be replaced by a single medium of uniform conductivity σ_m

2.2.2 4-탐침법

α -SiC- ZrB_2 복합체의 전기저항률을 측정하기 위하여 4-탐침법을 이용한 표면저항기(CMT-SR1000, Chang Min Co., Ltd)를 이용하였고, 시편 크기는 30mm×40mm×5mm인 육면체이며 측정표면을 1 μ m diamond paste로 경면연마 후 초음파 세척하였다.

그림 3에 나타난 바와 같이 4개의 탐침을 일직선상에 같은 간격(1.27mmL)의 병렬로 설치하고 끝은 뾰족하게(0.635mm ϕ)한 tungsten carbide의 침이 일정한 하중(85grams/pin)으로 시편을 눌러지도록 하여 측정하였다. α -SiC- ZrB_2 복합체의 전기저항률은 실온에서 그림 3에 나타난 4-탐침법으로 10곳을 측정하여 평균값을 그림 2에 나타내었다. 측정범위는 중심점으로부터 상하 좌우로 2.5mm 간격으로 하였다. 전기저항률은 탐침 ①과 ④간에 전류를 흐르게 하고 ②와 ③간에 전압을 측정하여 다음 식(2)에 의하여 연산되었다[8].

$$\rho = \frac{V\pi}{I \ln 2} wF \left(\frac{w}{d} \right) \quad (2)$$

I : 전류, V : 전압, w : 시편두께, d : 침간격, F(w/d) : 보정계수
F(w/d)의 보정계수는 탐침의 위치, 시편의 두께와 모양에 따라 달라지는데 본 실험에서 이용하였던 표면저항기 CMT-SR1000에서는 자동연산 되어진다.

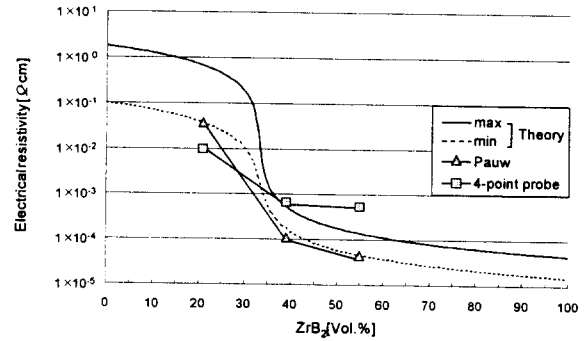


그림 2 실온에서 ZrB_2 체적률에 따른 α -SiC- ZrB_2 복합체의 전기저항률

Fig. 2 Electrical resistivity of α -SiC- ZrB_2 composites with ZrB_2 contents at R · T

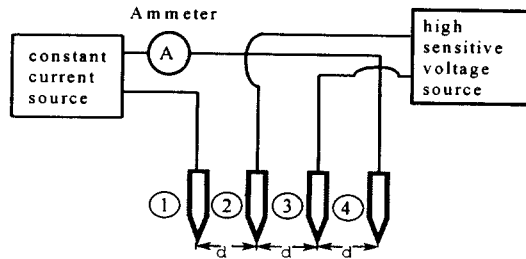


그림 3 4탐침법의 회로도

Fig. 3 Schematic diagram of 4-point probe method

2.2.3 Pauw 법

Diamond지석에 의한 연삭, 연마가공은 광범위하게 이용되는 파인세라믹스 가공법이지만 가공비용이 높고 복잡한 형상의 부품제작이 어려워 SiC를 주성분으로 한 파인세라믹스를 실용화하는데는 커다란 장애가 된다[11-13]. 위와 같은 문제를 해결하기 위해서는 전기적 가공법인 방전가공이 가능하도록 α -SiC에 도전성 물질 ZrB_2 를 첨가하여 α -SiC- ZrB_2 복합체를 제조하면 된다. Pauw 법에 사용된 시편은 대우중공업의 A320D(Sodick Ex 21, Japan) 선방전 가공기를 이용하여 그림 4와 같이 wire-EDM(Electro Discharge Machining)으로 가공되어졌고 가공조건은 표 1에 나타내었다. 접촉자는 3mm ϕ 의 황동을 사용했으며 시편에 접한 부분은 침형으로 설계했다.

α -SiC- ZrB_2 계 복합체의 전기저항률은 25 $^{\circ}$ C에서 700 $^{\circ}$ C까지 Pauw법으로 5회를 측정하여 그림 5에 나타내었다. 전기저항률 ρ 는 다음 식에 의해서 계산되었다.

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_1 + R_2}{2} \times f\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \quad (3)$$

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

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

V_{BC} : 단자 AD간에 전류 I_{AD} 를 흘렸을 때의 단자 BC간의 전압.

$f(R_1/R_2)$: 보정계수($R_1/R_2 < 1.5$ 이면, $f = 1$)

d : 시료의 두께.

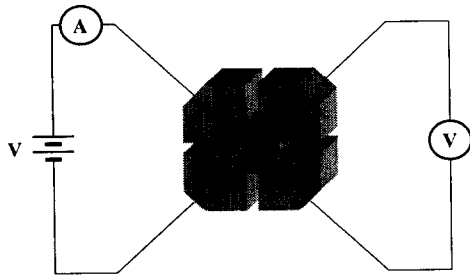


그림 4 Pauw법의 회로도

Fig. 4 Schematic diagram of Pauw method

표 1 Wire-EDM의 가공조건

Table 1 Machining conditions of wire-EDM

On Time τ_{on} (μs)	5
Off Time τ_{off} (μs)	19
Peak Current I_p (A)	17
Duty Factor (%)	20.8
Polarity	-(음)
Wire Material	Brass = Cu(70%) + Zn(30%)
Thickness	0.25mm ϕ
Wire Tension	400g
Wire Speed	5.8m/min

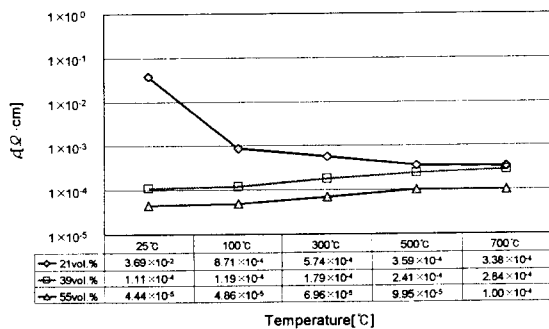
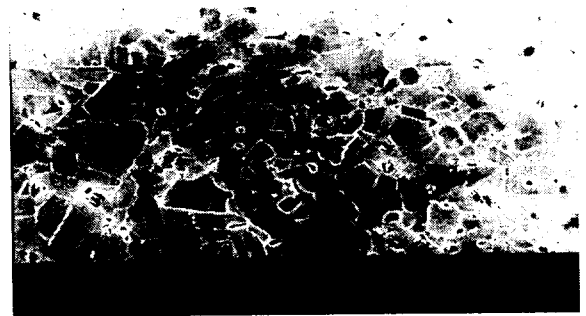


그림 5 ZrB₂체적률에 따른 α -SiC-ZrB₂ 복합체의 전기 저항률의 온도의존성

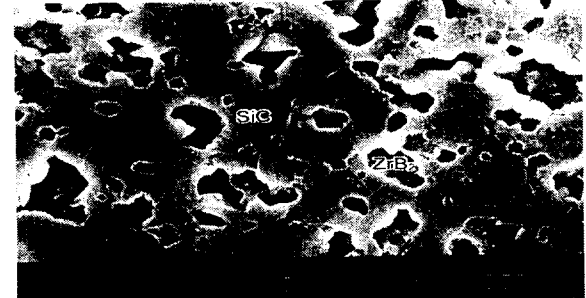
Fig. 5 Temperature dependence of electrical resistivity of α -SiC-ZrB₂ composites with ZrB₂ contents

3. 결과 및 고찰

α -SiC 단일상 소결체와 21, 39, 55vol.% ZrB₂를 α -SiC에 혼합한 복합체의 경우 XRD(X-Ray Diffraction)분석에 따르면 α -SiC상은 4H와 6H의 polytype으로 나타나고 있으며 6H상이 주상으로 나타나고 있다[12].



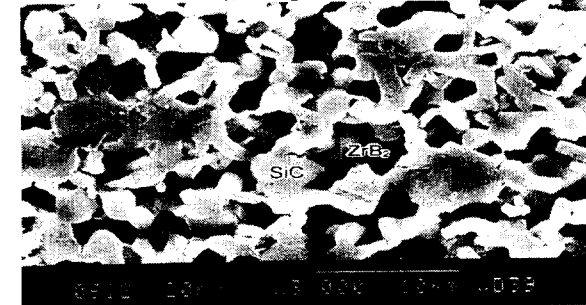
(a) monolithic α -SiC



(b) ZrB₂ 21vol.%



(c) ZrB₂ 39vol.%



(d) ZrB₂ 55vol.%

그림 6 ZrB₂ 체적률에 따른 α -SiC-ZrB₂ 복합체의 옛 침면의 SEM

Fig. 6 SEM micrographs of the etched surface of α -SiC-ZrB₂ composites with ZrB₂ contents

그림 6의 에칭면의 SEM(Scanning Electron Microscope)에 나타난 바와 같이 미세구조관찰에서도 α -SiC matrix 부분의 grain은 명확하게 관찰 가능하고 기공부분은 ZrB₂가 etching되어 용해된 상태로 α -SiC와 ZrB₂는 고온반응이 일어나지 않는 것으로 확인 할 수 있다. α -SiC의 matrix에 ZrB₂가 2차상으로 균일하게 분포되어 계면에 디분딩의 흔적이 없이 99%이상의 상대밀도를 갖는 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.

그림 6에 나타난 바와 같이 ZrB₂의 체적률이 증가함에 따라 ZrB₂의 입자가 커지는 현상을 볼 수 있다. 이것은 ZrB₂의 체적률이 증가함에 따라 소결에 앞서 이미 ZrB₂입자들이 응집되었기 때문이라고 생각된다. 또한, 공유결합성이 강한 α -SiC 입자보다는 천이금속성이면서 중량비가 2.8배인 ZrB₂의 입자와 입자가 접촉될 확률이 많은 것도 응집의 한 원인으로 생각된다.

그림 2는 α -SiC에 ZrB₂의 체적률에 따른 α -SiC-ZrB₂복합체의 전기저항률을 실온에서 측정된 4 탐침법, Pauw법의 실측치와 R. Landauer의 effective medium theory의 최대, 최소값을 나타낸 것이다.

그림 2에서 나타난 바와 같이 ZrB₂의 체적률이 증가할수록 전기 저항률이 감소하나 Pauw 법과 4-탐침법의 측정치가 다소 다른 경향을 나타내고 있다. ZrB₂의 체적률이 55vol.% 이하의 경우는 R. Landauer의 effective medium theory가 4-탐침법의 실측치와 맞지 않고, Pauw법과는 비슷한 경향을 나타내고 있다. 그 원인은 실험효율 이론에서는 α -SiC입자에도 ZrB₂입자에도 그의 저항률에 대응하여 전류가 평균적으로 흐르지만 실제에는 그 영역의 저항이 아주 낮은 ZrB₂입자를 지나 그곳을 선택적으로 전류가 흐르기 때문이라고 생각된다. 또한 4-탐침법의 실측치와 많은 오차가 발생한 것은 식(2)의 보정계수값 F(w/d)를 결정하는 w/d가 1보다 큰 값을 나타내기 때문으로 생각된다.

ZrB₂체적률이 55vol.%인 경우 그림 6에 나타난바와 같이 ZrB₂의 입자가 응집으로 커진 현상을 나타내어 전기 저항치의 편차가 저항률에는 크게 영향을 받지 않는 것으로 보인다.

이러한 결과에서 전기전도기구는 그림 7에 나타난 바와 같이 grain을 따라서 흐르는 전류 I_G가 지배적이라고 사료되므로 ZrB₂입자의 chain formation에 영향을 받는다.

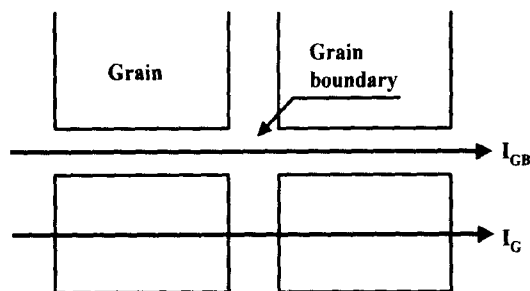


그림 7 2차원적 전기전도모델.

Fig. 7 Two dimensional electrical conduction model

I_{GB} : Current along grain boundaries

I_G : Current across grain boundary

그림 5는 α -SiC에 21, 39, 55vol.%의 ZrB₂를 각각 혼합한 복합체의 전기저항률을 25℃에서 700℃까지 Pauw법으로 5회 측정하여 평균값을 나타낸 것이다.

ZrB₂의 체적률이 21, 39, 55vol.%일 때 25℃에서 각각 3.69×10^{-2} , 1.11×10^{-4} , $4.44 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 를 나타내었고 700℃에서 각각 3.38×10^{-4} , 2.84×10^{-4} , $1.00 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 21vol.%에서는 온도가 상승함에 따라 전기저항률이 낮아지지만 그 이상의 체적률의 경우는 증가하고 있다. ZrB₂의 체적률이 39, 55vol.%일 때는 각각 2.56×10^{-7} , $8.24 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}/^\circ\text{C}$ 로 선형성을 지닌 PTCR(Positive Temperature Coefficient Resistance) 특성을 나타내고 있으며 Ni-Cr의 전기저항률 $1.11 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}(25^\circ\text{C})$ 와 같거나 더 낮은 값이다.

ZrB₂가 0vol.%의 α -SiC 단독의 경우는 측정범위를 벗어날 정도로 전기 저항률이 크므로 측정할 수 없으며 또한 반도체이기 때문에 온도상승과 함께 전기 저항률이 떨어지는 NTCR(Negative Temperature Coefficient Resistance)특성이 나타난다.

그림 5에 나타난 바와 같이 ZrB₂가 21vol.%인 복합체의 경우도 NTCR특성을 갖게되는데 Schottky barrier를 지나거나 터널하여 I_G가 커지기 때문이며 chain formation이 낮기 때문이다. 또한, 39vol.%이상으로 체적률이 큰 경우는 ZrB₂의 특성이 지배적이기 때문에 ZrB₂의 본래의 특성이 나타난다.

ZrB₂자체의 전기저항률은 고온에서 높게 되어 금속과 똑같이 자유전자에 의해 전류가 흐르고 PTCR특성을 갖게 된다. 고온에서는 그의 자유전자의 수는 물론 거의 변하지 않고 산란의 원인인 phonon운동이 활발해지기 때문이다.

4. 결 론

고온가압소결법으로 제조한 α -SiC-ZrB₂ 복합체의 ZrB₂체적률에 따른 전기저항률의 온도의존성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. ZrB₂의 체적률이 증가할수록 전기 저항률이 감소하나 Pauw법과 4-탐침법의 측정치가 다소 다르고 R. Landauer의 effective medium theory는 Pauw법의 실측치와 비슷한 경향을 나타낸다.
2. ZrB₂의 체적률이 21vol.%인 경우는 NTCR특성이 나타나지만 39, 55vol.%에서는 전기저항률이 25℃에서 각각 1.11×10^{-4} , $4.44 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 를 나타내었고, 700℃에서 각각 2.84×10^{-2} , $1.00 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 각각 증가 하였다. 이것은 2.56×10^{-7} , $8.24 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}/^\circ\text{C}$ 로 선형성을 지닌 PTCR특성을 나타내며 Ni-Cr 2종전열기의 전기저항률 $1.11 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}(25^\circ\text{C})$ 와 같거나 더 낮은 값이다.
3. 전기전도기구는 grain을 따라서 흐르는 전류가 지배적이고 ZrB₂입자의 chain formation에 영향을 받는다

이 논문은 1998학년도 원광대학교의 교비지원에 의해서 연구됨

[참고문헌]

[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] G. C. Wei and P. F. Becher, "Improvements in Mechanical Properties in SiC by the Addition of TiC Particles" J. Am. Ceram. Soc., Vol. 67, No. 8, pp. 571-574, 1984.

[4] M. Nakamura, I Shigematsu, K. Kanayama and Y. Hirai "Surface Damage in ZrB₂-based Composite Ceramics Induced by Electro-Discharge Machining" J. Mater. Sci., 26, pp. 6078-6082, 1991.

[5] D. L. Jiang, J. H. Wang, Y. L. Li and L. T. Ma. "Studies on the Strengthening of Silicon Carbide-Based Multiphase Ceramics : The SiC-TiC Systems" Material Science and Engineering, A 109, pp. 401-406, 1989.

[6] Young-Wook Kim, Hamoru Mitomo and Hideki Hirotsuru "Grain Growth and Fracture Toughness of Fine-Grained Silicon Carbide Cermics" J. Am. Ceram. Soc., 78[11], pp. 3145-3148, 1995.

[7] Kyeong-Sik Cho, Young-Wook Kim, Heon-Jin Choi and June-Gunn Lee "In Situ-Toughened Silicon Carbide-Titanium Carbide Composites" J. Am. Ceram. Soc., Vol. 79, NO. 6, pp. 1711-1713, 1996.

[8] Ken Takahashi and Ryutaro Jimbou, "Effect of uniformity on the Electrical Resistivity of SiC-ZrB₂ Ceramic Composites" J. Am. Ceram. Soc., 70[12], C-369-C-373, 1987

[9] "Pilips Research Reports", 13, pp. 1-9, 1958.

[10] Ken Takahashi, Ryutaro Jimbou and Yasuo Matsushita, "Properties of SiC Based Electro-Conductive Ceramic Composites", Yagyo-Kyoki-Shi[in Japanese], 93[3], pp. 123-129, 1985.

[11] Mamora Nakamura, Kouzou Kanayama, Wataru Kanematsu and Yukio Hirai, "Electro-Discharge Machining of Ceramics (Part 2)-On Electro-Conductive β -Silicon and Titanium Nitride Ceramics Composite", J. Ceram. Soc. Japan, 96[9], pp. 901-906, 1988.

[12] Yong Deok Shin, Yong Kap Park, "Properties of Hot-Pressed SiC-ZrB₂ Electroconductive Ceramic Composites", Trans. KIEE, Vol. 46, NO. 4, pp. 566-572, 1997.

[13] Mamora Nakamura, Katsushi, and Yakio Hirai, "Electro-Discharge-Machining of Reaction Bonded Silicon Carbide(RB-SiC)", Yogyo-Kyokai-Shi[in Japanese], 92[11], pp. 54-59, 1984.

저 자 소 개



권 주 성 (權 周 星)

1974년 10월 25일생. 1997년 원광대학교 공대 전기공학과 졸업. 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 삼양전자공업주식회사 부설 기초 연구소 연구원.



주 진 영 (朱 陳 榮)

1974년 5월 16일생. 1997년 원광대학교 공대 전기공학과 졸업. 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정.



신 용 덕 (辛 龍 德)

1953년 11월 18일생. 1983년 원광대학교 공대 전기공학과 졸업. 1983년~1988년 동 대학교 연구조교 및 강사. 1988년~1990년 계양전기(주) 중앙연구소 차장. 1991년 성균관대학교 대학원 전기공학과(공박). 1998년 PennState Univ. Visiting Professor. 현재 원광대학교 공대 전기전자공학부 부교수.