

SiC-ZrB₂ 係 複合體의 電氣傳導機構

주진영, 권주성, 신용덕
國光大學 工科大學 電氣工學科

Electrical Conduction Mechanism of SiC-ZrB₂ Composites

Jin-Young Ju, Ju-Sung Kwon, Yong-Deok Shin.
Dept. of Elec. Eng., WonKwang Univ.

Abstract - Relations between the composites of SiC-ZrB₂ electro-conductive ceramic composites and their electrical resistivity, as well as their temperature, were investigated. The electrical resistivity of hot-pressed composites was measured by the Pauw method in the temperature of RT to 100°C. The electrical resistivity of the composites follow the electrical conduction model for a homogenous mixture of two kinds of particles with different conductivity. Also the electrical resistivity versus temperature curves indicate the formation of local chains of ZrB₂ particles. In the case of SiC-ZrB₂ composites containing above 30Vol.% ZrB₂ showed PTCR, whereas the electrical resistivity of SiC-15Vol.% ZrB₂ showed NTCR.

1. 서 론

SiC의 저항온도특성이 1000°C 이상의 온도에서는 PTCR(Positive Temperature Coefficient of electrical Resistance)를 나타내지만 그 이하의 온도에서는 NTCR(Negative Temperature Coefficient of electrical Resistance)을 나타내기 때문에 SiC의 발열체는 1000°C 이상의 고온에서 사용되어왔다[1]. SiC-ZrB₂계는 ZrB₂의 높은 도전성에다가 SiC의 고강도 내 산화성을 지녔기 때문에 대기중에 금열, 금냉이 가능한 내열 도전재료로써 유망하다. SiC-ZrB₂계에서 복합체의 SEM관찰이나 XRD분석의 결과에 의하면 SiC와 ZrB₂간에 반응이 일어나지 않고 SiC입자와 ZrB₂입자가 단순히 분산된 구조이다[2]. 본 연구에서는 SiC-ZrB₂의 체적비에 따른 전기 저항률의 온도 의존성을 4 point probe와 Pauw법으로 조사하였다. 그 결과를 R. Landauer의 Effective Medium Theory와 비교하고 전기전도기구에 대해서 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 출발 원료 및 시편제조

본 실험에서 사용된 α -SiC 분말과 첨가제인 ZrB₂ 분말(평균입경은 2μm)은 (독)HCST사의 산업용

분말을 사용하였다. α -SiC는 소결조제로 붕소(0.5wt.%)와 탄소(3.0wt.%)가 혼합된 분말이며 평균 입경은 0.5 μm, 비표면적은 15m²/g이다. α -SiC에 ZrB₂를 15, 30, 45 Vol.%의 부피분율로 혼합한 각각의 분말을 아세톤용액으로 폴리우레탄 jar에서 SiC 불을 사용하여 24시간 습식 볼 밀링한 후 건조하였다. 건조 후 응집체를 없애기 위하여 표준망체를 사용하여 100 μm 이하로 입도 조절하였다. 입도 조절한 분말은 유기결합제를 제거하기 위하여 700°C 질소 분위기하에서 6시간 동안 탈지 시켰다. 소결은 고온가압 소결법으로 내부를 graphite foil로 둘러싼 60mmΦ, 150mm l 크기의 흑연 몰드에 SiC-ZrB₂ 혼합 분말을 넣고 흑연유도가열식 가압소결로(vacuum industry)에서 진공도 10⁻⁴ torr 조건하의 상온에서 1000°C 까지 40°C/min, 1000~2000°C 까지 20°C/min의 승온속도로 가열하였다. 압력은 상온에서 1000°C 까지 5MPa로 유지시킨 후 1000°C~2000°C 까지 매 200°C 승온할 때 5MPa씩 승압한 후 2000°C에서 60분간 유지시켰다. 냉각과 강압은 승온, 승압의 반대 조건으로 하였으며 1000°C 이후에는 냉각시켰다.

2.2 전기저항률 측정

2.2.1 4 point probe 법

4 단자법을 이용한 표면저항기(CMT-SR1000, Chang Min Co., Ltd)를 이용하였고, 시편 크기는 30mm×40mm×5mm인 육면체이며 측정표면을 1μm diamond paste로 경면연마 후 초음파 세척하였다.

2.2.2 Pauw 법

Pauw법에 사용된 시편은 Fig.1과 같이 EDM

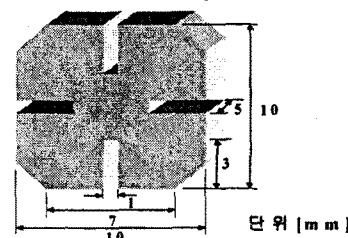


Fig.2 Shape of a test piece for the resistivity measurement by Pauw method.

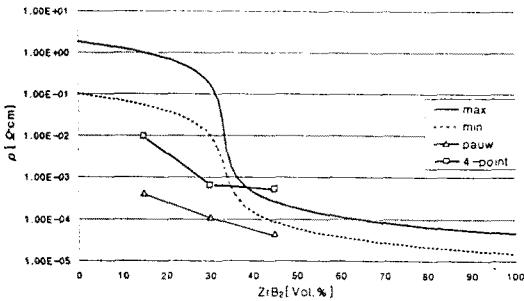


Fig.1 Resistivity of SiC-ZrB₂ ceramic composites.

(Electro Discharge Machining)으로 가공되어 졌다. 접촉자는 3mm ϕ 의 활동을 사용했으며 시편에 접한 부분은 침형으로 설계했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 4 Point probe 법

SiC-ZrB₂계 복합체의 전기저항률은 실온에서 4 point probe 법으로 10곳을 측정하여 평균값을 Fig.2에 나타내었다. 측정범위는 중심점으로부터 상하 좌우로 2.5mm간격으로 하였다. 전기저항률은 다음 식(1)에 의하여 연산 되었다.[3]

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{\pi}{\ln 2} w F(\frac{w}{d}) \quad (1)$$

I:전류, V:전압, w:시편두께, d:침간격, F:보정계수

3.2 Pauw 법

SiC-ZrB₂계 복합체의 전기저항률은 실온에서 100°C까지 Pauw법으로 5회를 측정하여 Fig.3에 나타내었다. 전기저항률은 다음식에 의하여 계산되었다.

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

$$R_1 = \frac{V_{CD}}{I_{AB}} (\Omega)$$

$$R_2 = \frac{V_{BC}}{I_{AD}} (\Omega)$$

V_{CD} : 단자 AB간에 전류 I_{AB} 를 흘렸을때의 단자 CD 간의 전압.

V_{BC} : 단자 AD간에 전류 I_{AD} 를 흘렸을때의 단자 BC 간의 전압.

f: 보정계수($R_1/R_2 < 1.5$ 이면, f=1)

d: 시료의 두께.

3.3 R. Landauer의 Effective Medium Theory

R. Landauer의 실효매질이론[4]은 Fig.4에 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 을 다음 (3)식과 같다.

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

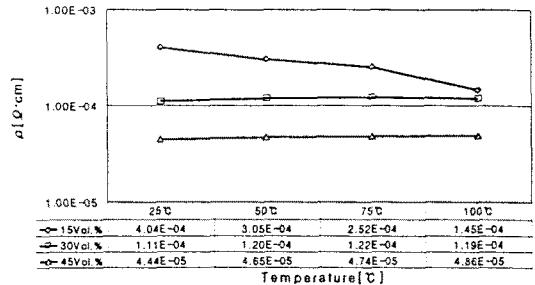


Fig.3 Temperature dependence of electrical resistivity of SiC-ZrB₂ composites.

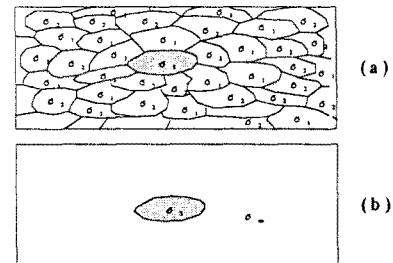


Fig.4 Model for the effective medium theory.

(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 .

SiC와 ZrB₂의 체적률에 따른 ρ 값의 변화를 (3)식으로 계산한 결과를 Fig.2에 나타내었으며 각각의 σ 값은 SiC와 ZrB₂의 최대, 최소값으로 계산하였다.(max: $\sigma_{SiC}=10$, $\sigma_{ZrB_2}=1/1.5 \times 10^{-5}$. min: $\sigma_{SiC}=1/1.8$, $\sigma_{ZrB_2}=1/4.5 \times 10^{-5}$ [단위: S/cm])

본실험에서는 ZrB₂의 첨가량이 증가 할수록 전기 저항률이 감소하나 Pauw법과 4 point probe의 측정치가 다소 다른 경향을 나타내고 있다. 45Vol.%첨가시 그림.5에 나타난 바와 같이 ZrB₂의 입자가 응집으로 커진 현상을 나타내어 전기 저항치의 편차가 클것으로 예상되었으나 많은 양의 첨가 때문에 전기 저항률에는 크게 영향을 받지 않는 것으로 보인다. ZrB₂첨가량의 체적률이 45Vol.%이하의 경우는 R. Landauer의 실효매질이론이 실측치와 맞지 않는다. 그 원인은 실효매질이론에서는 SiC입자에도 ZrB₂입자에도 그의 저항률에 대응하여 전류가 평균적으로 흐르지만 실제에는 그 영역의 저항이 낮은 ZrB₂입자를 지나 그곳을 선택적으로 전류가 흐르기 때문에라고 생각된다. 이상과 같은 결과 고찰에서 전기 전도기구는 Fig.6에 나타난 바와 같이 입체를 통과하여 흐르는 전류 I_G 가 지배적이라고 사료되므로 ZrB₂입자의 Chain formation에 영향을 받는다. ZrB₂가 0Vol.%의 SiC 단독의 경우는 반도체이기 때문에 온도 상승과 함께 전기 저항률이 떨어진다. Fig.3에 나타난 바와 같이 ZrB₂가 15Vol.%인 복합체의 경우도

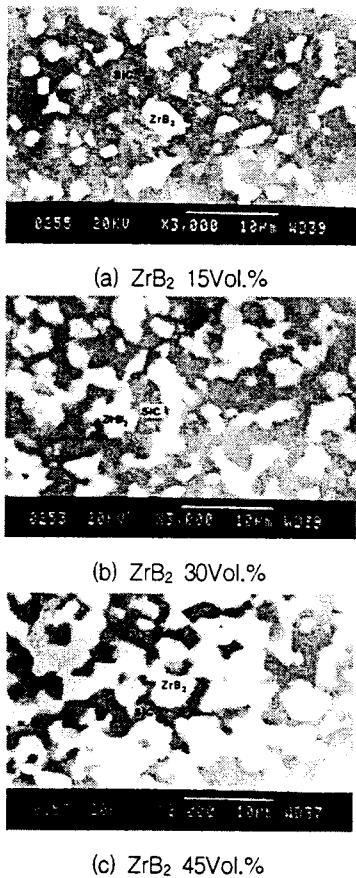


Fig.5 SEM micrographs of the SiC-ZrB₂ Composites

NTCR특성을 갖게 되는데 Schottky barrier를 지나거나 터널하여 I_G 가 커지기 때문이며 chain formation이 낮기 때문이다. Fig.3에 나타난 바와 같이 30Vol.%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.

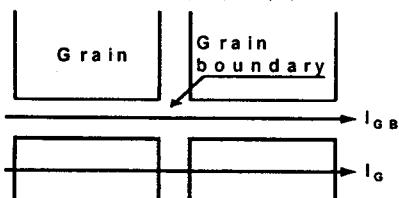


Fig.6 Two dimensional electrical conduction model

I_{gb} : Current along grain boundaries.
 I_g : Current across grain boundary.

조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SiC-ZrB₂의 복합체에서 ZrB₂가 15Vol.%인 경우는 NTCR특성인 반면에 30Vol.%와 45Vol.%는 PTCR특성을 나타낸다.
2. ZrB₂의 첨가량이 증가 할수록 전기 저항률이 감소하나, Pauw법과 4 point probe의 측정치가 다소 다르고 ZrB₂의 첨가량이 45Vol.%이하의 경우는 R. Landauer의 Effective Medium Theory가 실측치와 맞지 않는다.
3. 전기전도기구는 입계를 통과하여 흐르는 전류가 지배적이고, ZrB₂입자의 Chain formation에 영향을 받는다.

[참고문헌]

- [1] Hideto Hashiguchi and Hisashi Kinugasa, "Electrical Resistivity of α -SiC Ceramics Added with NiO", Jounal of the Ceramic Society of Japan, 102[2], pp.160-164, 1994.
- [2] 辛龍德, 朴鏞甲 "高溫加壓燒結한 SiC-ZrB₂系導電性複合塞拉密斯의 特性" 大韓電氣學會, 第46卷 第4號, pp.566-572, 1997
- [3] 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
- [4] Ken Takahashi, Ryutaro Jimbou and Yasuo Matsushita, "Properties of SiC Based Electro-Conductive Ceramic Composites", Yagyo-Kyoki-Shi, 93[3], pp.123-129, 1985

4. 결론

고온가압소결법으로 제조한 SiC-ZrB₂복합체의 ZrB₂첨가량에 따른 전기저항률의 온도의존성 특성을