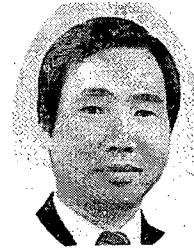


SiC 복합체의 전기 저항률



신용덕

원광대학교 전기전자공학부 교수  
당 학회 편집위원



송준태

성균관대학교 전기공학과 교수  
당 학회 편수이사

1. 머리말

SiC(碳化硅素)는 1891년 미국의 Thomas A. Edison의 조수였던 E. G. Acheson이 diamond 합성 실험중 우연히 발견한 광물로서 처음에는 carbon(炭素)와 점토중에 함유되어 있는  $Al_2O_3$ (corundum)의 화합물로 생각해 caborundum이라고 이름을 붙였었고 1892년 이래 연마재나 내화재로 제 구실을 특특히 해왔다.

SiC는 내열성, 내마모성, 열충격 저항성이 우수하며 열전도성이  $ZrO_2$  소결체의 약 50배에 달하는  $46.8kcal/m \cdot hr \cdot ^\circ C$ 으로 클 뿐만 아니라  $4 \times 10^{-6}/^\circ C$  정도의 낮은 열팽창계수와 고온에서의 기계적 강도가 높기 때문에 고온 구조재료로써 응용이 기대되는 소재이며 최근 절삭공구, mechanical seal, ball bearing, valve, nozzle, gas turbine blade, 열교환기, 발열체, 점화기, heat engine등 각종 산업용 부품으로의 이용분야가 확대되고 있다.

또한, SiC는 입방정계의 zinc blende structure(섬아연광 구조)를 가지는  $\beta$ -SiC와 육방정계, 능면체계 및 삼방정계의 wurtzite구조를 가지는

$\alpha$ -SiC가 있다. 2700 $^\circ C$  이상의 고융점을 지닌 SiC는 전기적으로 반도체이고 내식성, 내산화성에 우수하며 고 강도로 열 충격에 우수하기 때문에 SiC 소재에 전도성 입자를 균일하게 분포시킨 복합체는 전도성이 우수한 발열체, 전자부품으로의 이용에 대한 관심이 확대되고 있다.

일반적으로 SiC 발열체는 상기특성이 충분히 발휘 가능한 1000 $^\circ C$  이상의 고온에서 사용되어 온 것은 SiC의 저항 온도특성이 1000 $^\circ C$ 이상의 온도에서는 Positive Temperature Coefficient(PTC : 正(+)) 저항온도계수)를 나타내지만 그 이하의 온도에서는 Negative Tmperature Coefficient(NTC : 負(-)저항온도계수)를 나타내는 것도 하나의 이유가 된다.

바꿔 말하면 저항 발열체는 사용 온도 범위에서 저항-온도특성이 正(+))저항온도계수 또는 일정한 값의 특성을 나타내야 하기 때문에 SiC도 1000 $^\circ C$  이하의 온도에서 이와 같은 특성을 지닐 수만 있다면 그의 응용 범위가 광범위 하리라고 기대된다.

일반적으로 도전성 화합물로는 TiC, ZrC, WC, ZrB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub>, NaB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub>, TiN등이 있다. 이중 천이금속의 붕화물인 ZrB<sub>2</sub>는 일반적으로 높은 용점과 금속적인 도전성을 지녔지만 고온의 도전체로 사용할 경우 강도, 내산화성등의 부족점

이 문제가 된다.

따라서 SiC와 ZrB<sub>2</sub>를 복합화 하므로써, 도전성, 내산화성, 기계적 강도등 고온용 도전재료로써 필요한 특성을 지닌 재료를 개발 할 수 있으며 이것을 중점적으로 본 논고에서 소개하고자 한다.

## 2. 전기전도기구

ZrB<sub>2</sub>는 SiC에 고용하지 않고 고용점, 고경도, 저 전기저항성의 특성을 갖고있다. 고온구조재료의 ZrB<sub>2</sub>의 전도성을 이용한 각종 전극류 및 발열체 등의 도전성 세라믹스로의 이용을 목적으로 기계적, 전기적 특성, 1000℃이하의 온도에서 저항-온도특성이 正(+)저항온도계수 또는 일정한 값의 특성을 지닌 SiC-ZrB<sub>2</sub>계 도전성 세라믹 복합체를 개발하였다.

이러한 복합체의 전기저항률을 측정·분석하기 위하여 다음과 같은 이론과 방법을 사용하였다.

### 2.1 R. Landauer의 실효 매질 이론

R. Landauer의 실효 매질 이론은 그림 1에 표시한 바와 같이 전기 전도율이 서로 다른  $\sigma_1$ 과  $\sigma_2$ 인 두 종류의 입자가 서로 랜덤하게 분산되어 있으며 복합체의 시편의 크기가 grain에 비해서 충분히 크다고 가정한 경우에 적용된다. 우선 두 입자의 체적률이  $x_1, x_2(1-x_1)$ 이라고 가정한다면  $\sigma_m$ 은 다음 연산에 의해서 연산되어진다.

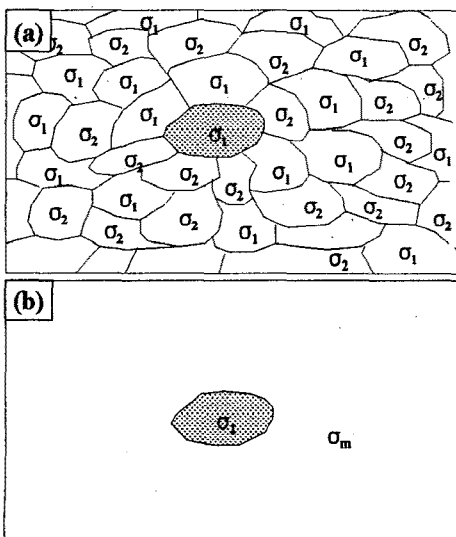


그림 1. 실효매질이론의 모델

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

$\alpha$ -SiC와 ZrB<sub>2</sub>의 체적률에 따른 전기저항률  $\rho$ 값을 연산할 때 각각의 전기전도도  $\sigma$ 값은  $\alpha$ -SiC와 ZrB<sub>2</sub>의 최대, 최소값으로 계산하였다.

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

이러한 이론을 바탕으로 하여 SiC 복합체의 전기저항률을 측정하게 되는데, 측정방법에는 4-탐침법과 Pauw 법이 존재한다.

### 2.2 4-탐침법

4-탐침법을 실험하기 위한 장치도는 그림 2에 나타난 바와 같이 4개의 탐침을 시편에서 일직선상으로 같은 간격으로 병렬로 설치한다. 탐침의 끝은 뾰족한 바늘 모양을 한 tungsten carbide으로 이루어져 있고, 이러한 침들은 일정한 하중으로 시편을 누르면서 시편과 접촉하게 하여 시편의 전기저항률을 측정한다. 이때 측정범위는 중심점으로부터 상하 좌우로 일정한 간격으로 유지하면서 측정한다. 이때의 4-탐침법의 회로도를 분석하여 보면 그림 2에서 보여지듯이 탐침 ①과 ④간에 전류를 흐르게 하고 ②와 ③간에 전압을 측정하여 다음 식에 의하여 연산하였다.

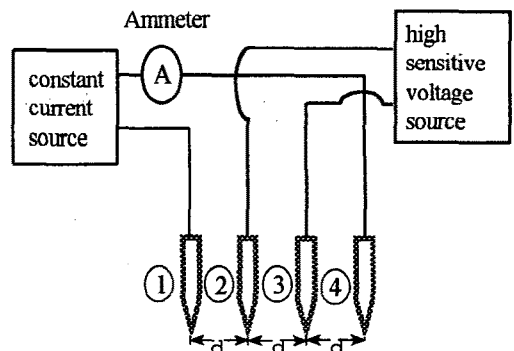


그림 2. 4-탐침법의 회로도

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

I : 전류, V : 전압, w : 시편두께, d : 침간격, F(w/d) : 보정계수

F(w/d)의 보정계수로 탐침의 위치, 시편의 두께와 모양에 따라 달라지는 변수이다.

이러한 방법을 기초로 하여  $\alpha$ -SiC-ZrB<sub>2</sub> 복합체의 전기저항을 조사하면 그림 3과 같다. 여기서 보정계수는 자동 연산으로 처리되었고, 상온에서 측정하였다.

ZrB<sub>2</sub>의 첨가량에 따라  $\alpha$ -SiC-ZrB<sub>2</sub>의 복합체의 전기저항률이 달라지는데 21vol.% 첨가시  $8.95 \sim 9.84 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , 39vol.% 첨가시  $5.37 \sim 7.16 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 55vol.% ZrB<sub>2</sub> 첨가시는  $5.37 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  값을 보였다. 이상과 같이 소결체의 도전률은 ZrB<sub>2</sub>의 체적률이 클때는 ZrB<sub>2</sub>의 입자와 SiC의 기하학적 혼합에 무관하고 단지 체적률에 따라 다르지만 체적률이 적을때는 ZrB<sub>2</sub>의 연결고리에 관계된다. 그러나 단지 SiC-ZrB<sub>2</sub>계의 도전률이 ZrB<sub>2</sub>의 체적률과 단순 비례하지는 않는다.

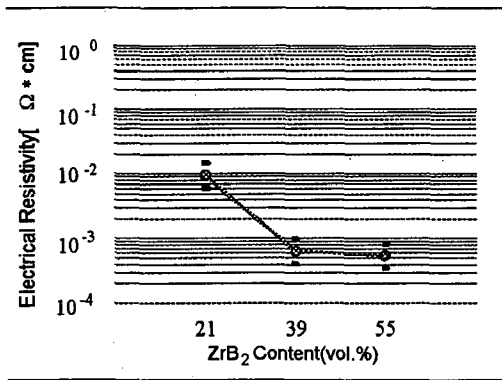


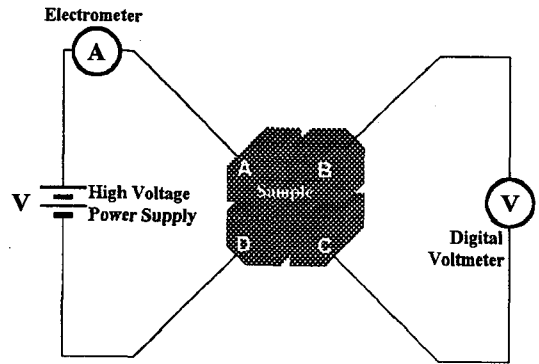
그림 3. ZrB<sub>2</sub> 함량에 따른 SiC 복합체의 전기저항률

### 2.3 Pauw법

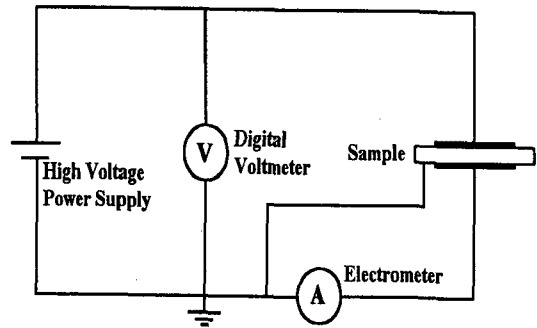
4-탐침법 이외에 또 다른 전기 저항률의 측정 방법에는 3 단자법과 Pauw법이 존재한다. 이 방법의 차이점은 시편의 전기 저항률이  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  이상 일때는 3 단자법을 사용하고, 이하일때는 Pauw법을 적용한다. 이 두 방법의 회로도에는 그림 4에 나

타내었다. 그림 4(a)는 Pauw법의 회로도이다. 그림 4(b)는 3 단자법으로 Pauw법과 다른 점은 표면의 누설 전류까지 감안하여 시편의 표면에 또 하나의 전극을 설치한 회로이다.

Pauw법에서 전도물질의 홀효과는 보통 사각형 막대기의 모양을 한 시편으로 측정되어진다. 전류 접촉점은 A와 B이고, 전압 접촉점은 C, D, E와 F로 그림 5처럼 사각형 막대기 모양에 부착하였다.



(a) Pauw법 측정 회로



(b) 3 단자법 측정 회로

그림 4. 전기 저항률 측정 회로

시편의 전기 저항률은 C와 D나 아니면 E와 F사이의 전위차로 측정한다. 다시 말하면 홀전압은 C와 E나 D와 F사이에서 측정된다. 전류 접촉자는 선전류와 충분히 병렬이면서 자계의 적용에 대해 영향을 받지 않기 위해서 C, D, E와 F점에서 멀리 설치한다.

어떤 임의의 평면 모양의 시편에 대한 홀 효과와 전기 저항률측정은 다음과 같은 조건을 만족하여야 한다.

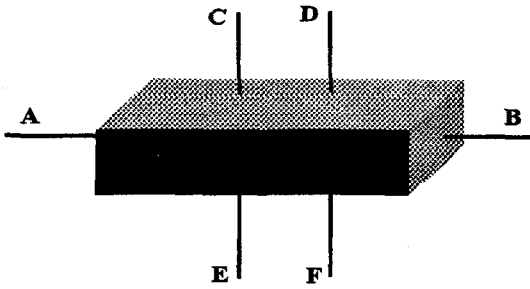


그림 5. 전기 저항률과 홀효과를 측정하기 위한 시편의 모양

접촉자는 시편의 표면에 위치하고, 충분히 작아야 하며 시편은 두께에 있어 일정하며, 표면은 고립된 구멍이 있어서는 안된다.

이러한 조건을 만족하면서 시편은 방전가공을 이용하여 가공한 후, 회로도를 그림 4(a)와 같이 만들었을 때 전기 저항률은 다음 식에 의해 연산되어 진다.

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

여기서,

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

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

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

$$f \left( \frac{R_1}{R_2} \right) : \text{보정계수} (R_1/R_2 < 1.5 \text{이면, } f=1)$$

$d$  : 시편의 두께이다.

그림 6는  $\alpha$ -SiC에 21, 39, 55vol.%의  $ZrB_2$ 를 각각 혼합한 복합체의 전기저항률을 25℃에서 700℃까지 Pauw법으로 5회 측정하여 평균값을 나타낸 것이다.

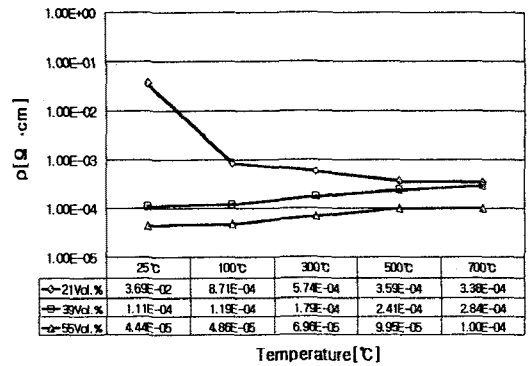


그림 6. Pauw법에 의한  $\alpha$ -SiC-ZrB<sub>2</sub> 복합체의 전기 저항률

$ZrB_2$ 의 체적률이 21, 39, 55vol.%일 때 25℃에서 각각  $3.69 \times 10^{-2}$ ,  $1.11 \times 10^{-4}$ ,  $4.44 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 를 나타내었고, 700℃에서 각각  $3.38 \times 10^{-4}$ ,  $2.84 \times 10^{-4}$ ,  $1.00 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 21vol.%에서는 온도가 상승함에 따라 전기저항률이 낮아지지만 그 이상의 체적률의 경우는 증가하고 있다.  $ZrB_2$ 의 체적률이 39, 55vol.%일 때는 각각  $2.56 \times 10^{-7}$ ,  $8.24 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm} / ^\circ\text{C}$ 로 선형을 지닌 PTCR(Positive Temperature Coefficient Resistance) 특성을 나타내고 있으며 Ni-Cr의 전기저항률  $1.11 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (25℃)와 같거나 더 낮은 값이다.  $ZrB_2$ 가 0vol.%의  $\alpha$ -SiC 단독의 경우는 측정 범위를 벗어날 정도로 전기 저항률이 크므로 측정할 수 없으며 또한 반도체이기 때문에 온도상승과 함께 전기 저항률이 떨어지는 NTCR(Negative Temperature Coefficient Resistance) 특성이 나타난다.

$ZrB_2$  자체의 전기저항률은 고온에서 높게 되어 금속과 똑같은 자유전자에 의해 전류가 흐르고 PTCR 특성을 갖게 된다. 고온에서는 그의 자유전자의 수는 물론 거의 변하지 않고 산란의 원인인 phonon운동이 활발해지기 때문이다.

이상의 모든 이론들과 실험 방법을 통하여 비교하여 보면  $ZrB_2$ 의 체적률이 증가할 수록 전기 저항률이 감소하나 Pauw법과 4-탐침법의 측정치가 다소 다르고 R. Landauer의 effective medium theory는 Pauw법의 실측치와 비슷한 경향을 나타내며, 그 비교는 그림 7에 나타내었다.

## 참고문헌

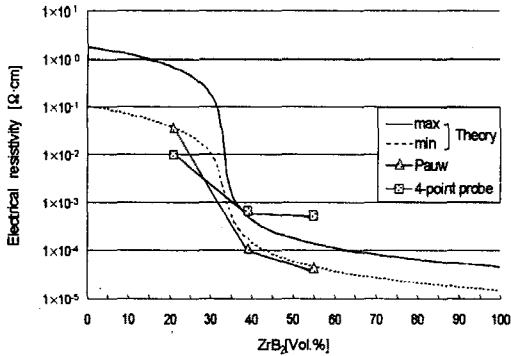


그림 7. 실온에서  $ZrB_2$ 체적률에 따른  $\alpha$ -SiC-ZrB<sub>2</sub> 복합체의 전기저항률

### 3. 맺음말

파인 세라믹의 일종인 SiC는 우수한 기계적 특성, 열방사율이 높기 때문에 여러 분야에 응용되어지고 있다. 그러나 SiC는 반도체 특성을 지니고 있으므로 1000℃이하에서는 NTCR의 특성을 나타내어 현재 1000℃이상에서만 발열체로 이용되고 있다. 이러한 주요 원인은 1000℃이하에서는 SiC의 전류를 제어할 수가 없기 때문이다. 이러한 문제를 해결하기 위해 전도성 세라믹을 부가한 SiC 복합체를 만들어 1000℃이하에서도 PTCR 특성을 나타내는 복합체를 만들었다. 이러한 복합체는 현재 사용되어지고 있는 Ni-Cr선을 대체함으로써 열방사율이 좋은 발열체나 산업용 발열체에 사용되어지고 있는 SiC발열체를 대체할수 있는 파급 효과가 있다. 또한 현대 산업에서 요구되어지고 있는 소형화 추세에 발 맞추어 질 것으로 기대된다.

1. "Philips Research Reports" Philips Res. Repts 13, 1-9, 1958.
2. Yukio Takeda, Kousuke Nakamura, Kunihiro Maeda and Yasuo Matsushita, "Effects of Elemental Additives on Electrical Resistivity of Silicon Carbide Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 70[10], pp. C-266-C-267, 1987.
3. Jin Young Ju, Ju Sung Kwon and Yong Deok Shin, "Electrical Conduction Mechanism of SiC-ZrB<sub>2</sub> Composites" *KIEE '97 Annual Summer Conference*, Vol. D, pp. 1336-1338, 1997.
4. Yong Deok Shin and Yong Kap Park, "Properties of Hot-Prssed SiC-ZrB<sub>2</sub> Electro Conductive Ceramic Composites" *Trans. KIEE*, Vol. 46, NO. 4, pp. 566-572, 1997.
5. Ken TakaHashi and Ryutaro Jimbou, "Effect of Uniformity on the Electrical Resistivity of SiC-ZrB<sub>2</sub> Ceramic Composites" *J. Am. Ceram. Soc.*, 70[12], c-369-c-373, 1987.
6. Hideto Hashiguchi and Hisashi Kimugasa, "Electrical Resistivity of  $\alpha$ -SiC Ceramics Added with NiO" *J. Ceram. Soc. Japan*, 102[2], pp. 160-164, 1994.