

프릿트 및 소결조건이 Ag 및 Ag/Pd 계
후막도체의 미세구조와 전기적성질에 미치는 영향

구본급 · 김호기

한국과학기술원 재료공학과

(1988년 7월 25일 접수)

Effect of Frit and Sintering Conditions on the Microstructure
and Electrical Property in Ag and Ag/Pd Thick Film Conductors

Bon - Keup Koo and Ho - Gi Kim

Dept. of Materials Science and Engineering, KAIST

(Received July 25, 1988)

요약

혼성직접회로(Hybrid Intergrated Circuit, HIC)에서 가장 널리 쓰이는 Ag 및 Ag/Pd 계 후막도체를 조성이 다른 프릿트(frit)의 양을 변화시켜 paste를 제조하고, 96% 알루미나기판에 인쇄한 다음 여러 소결온도 조건에서 실험함으로써 프릿트와 소결조건이 후막도체의 미세구조와 전기적성질에 미치는 영향을 조사하였다.

Ag 계 후막도체의 경우 소결온도가 증가함에 따라 면적저항은 감소하다가, 800°C를 넘으면서 다시 증가하였다. 그리고 프릿트의 양이 5 wt%인 경우 가장 치밀하고 균일한 금속막을 얻었으며, 이때 면적저항이 가장 낮았다.

Ag/Pd 계의 경우 프릿트의 종류에 따라 후막도체의 전기적 성질이 달리 나타남을 알 수 있었다. 즉 연화점이 낮은 프릿트를 사용한 경우가 같은 온도조건에서 이 보다 연화점이 더 높은 프릿트를 사용한 경우 보다 면적저항이 작게 나타났다.

ABSTRACT

As a function of the composition and content of frit, the electrical property of Ag and Ag/Pd thick film conductors were investigated with microstructure. With increasing sintering temperature in Ag-frit thick film conductors, electrical sheet resistivity decreased, but again increased above 800°C. And when frit contents is 5 wt%, compact and homogenous microstructure can be obtained, then electrical sheet resistivity has minimum value.

In Ag/Pd-frit thick film conductor, the electrical sheet resistivity decreased with increasing sintering temperature. The system which having frit with low softening point has lower sheet resistivity than to add high softening point frit.

1. 서 론

컴퓨터, 통신기기 및 산업기기등의 전자기기류에 사용하는 HIC(Hybrid Intergrated Circuit) 즉 혼성접적회로와 각각의 전자부품제조에 있어 후막기법이 널리 이용되고 있다.¹⁾ 이들 전자기기 및 부품은 점차 다기능화, 소형, 경량화, 고도의 신뢰성 및 외부환경에 대한 안정성을 요구하고 있어, 후막혼성접적회로의 형태로 이에 부응하는 방향으로 개발 및 연구가 진행되고 있다.²⁻⁴⁾

후막기법이란 스크린 인쇄공정 등에 의해 기판위에 막을 형성시킨 후 적당한 소결온도에서 가열하는 것을 말한다.⁵⁾ 이러한 후막기법은 매우 복잡한 비평형제로써 출발물질의 성질과 소결에 의한 미세구조는 후막의 물리적 성질과 매우 밀접한 관계를 갖는다.⁴⁻⁶⁾ 현재 후막기법은 HIC 예시의 도전체, 저항체, 유전체뿐 아니라 스위치, 센서 및 packaging 등에도 실용화되고 있다.⁵⁻⁸⁾

이와같이 후막기법은 30여년전부터 전자산업에 널리 사용되고 있음에도 불구하고 소결미세구조와 물리적성질의 상호관계에 대한 연구가 매우 부족한 상태이다. Yajima 와 Yamaguchi⁹⁻¹⁰⁾는 Ag - 유리계 후막도체의 치밀화는 Ag 함량의 증가에 따라 낮은 온도에서 일어나고, 균질한 Ag - 유리계 복합구조가 되는 온도는 유리 함량에 따라 다르다고 보고 했으나, 최근 Chung과 Kim 등¹¹⁾은 Ag 입자의 치밀화 속도는 침가된 프릿트에 의해 매우 빠르고, 또 프릿트의 양이 어느 정도 이상이 되면 액상프릿트는 액상 pool을 형성하기 위해 금속 고상의 골격으로부터 분리된다고 보고하였다.

본 연구는 이와같은 결과를 바탕으로 혼성접적회로용 도체로써 가장 널리 쓰이는 Ag 및 Ag/Pd 계 후막도체에서 서로 다른 프릿트의 양을 변화시켜 제조한 후 소결조건을 변화시키 실험함으로써 프릿트와 소결조건이 Ag 및 Ag/Pd 계 후막도체의 미세구조의 전기적성질에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2-1. 출발물질

Paste 세조에 사용한 금속분말 Ag 와 Pd는 국내 K사에서 공침하여 얻은 분말을 사용하였고, 금속박을 세라믹 기판에 결합시키고, 금속입지의 소결을 촉진시키는 역할을 하는 프릿트는 PbO, Bi₂O₃, SiO₂ 및 B₂O₃ 각 성분을

평량한 후 4시간 혼합한 분말을 알루미나 도가니에 넣어 유리 용융용 수직로에서 900°C로 30분간 용융한 다음 용융된 상태에서 증류수에 굽냉시켰다. 유리의 균질도를 위해 이러한 조작을 2회 반복한 후 굽냉된 프릿트 분쇄하여 325 mesh 채를 통과시켜 paste 제조에 사용하였다. 이렇게 얻은 프릿트의 물성은 열팽창계수측정기로 연화점, 전이점 및 선팽창계수를 측정하였고, 침강법을 이용하여 입도분석을 하였다. 금속분말과 프릿트의 특성은 Table 1과 같다.

Paste에서 분산매질과 인쇄능력을 부여하는 역할을 하는 유기 vehicle은 용질로 ethyl cellulose와 용매로 α -terpineol과 butyl carbitol acetate를 각각 10, 67.5, 22.5 wt%씩 정량한 후 가열하여 용액으로 만들어 사용하였다.

2-2. Paste 제조

금속(Ag, Ag/Pd, 국내 K사 제품), 프릿트, vehicle 그리고 분산제를 0.01g 까지 정확히 평량한 후 three-roll-mixer로 10분간 균일하게 혼합하여 paste를 만들었다. 이때 프릿트의 침가량은 Ag 계의 경우 금속분말에 대해 2, 5, 10 wt%, Ag/Pd 계의 경우는 Ag 와 Pd의 비율을 4:1로 하고 프릿트의 양을 0, 2, 5, 10 wt%로 변화시켜 paste를 제조하였다.

2-3. 인쇄, 소결 및 물성측정

후막의 특성은 인쇄 후 소결에 의해 나타난다. 인쇄는 200 mesh 스테인레스 스틸망에 특성 패턴을 뜯 스크린을 스크린 프린터(DEK 65)에 설치하고, 96% 알루미나기판

Table 1. Characteristics of Starting Materials.

(a) Metal

	purity (%)	particle size	shape	specific surface area(m ² /g)
Ag	99.5	< 5 μm	sphare	1.4
Pd	99.5	< 5 μm	sphare	-

(b) Glass frit

	softening point(°C)	transition point (°C)	linear expansion coeff (X 10 ⁻⁶ /°C)	ave. Particle size (μm)
F-B 5 E	430	400	13	16
F-B 0	530	445	10	6
F-B 5	445	415	12.6	4

(Hoechst CeraTac, Ra = 0.28 μm) 위에 인쇄한 다음 공기중에서 10분간 유지시킨 다음 100°C에서 10분간 건조하였다. 건조시킨 시편을 600°C ~ 900°C로 일정하게 유지되어 있는 관상로의 중심부까지 pusher를 이용하여 50°C/min.의 승온속도로 밀어 넣은 후 10분간 유지시킨 다음 같은 속도로 꺼내었다. 소결된 시편은 LCR meter (ANDO AG-4303)로 저항을 측정하여 면적저항으로 변환시켰으며, 주사전자현미경으로 금속막 표면의 미세구조를 관찰하였고, Ag/Pd계에서는 X선 회절분석으로 생성상을 검토한 후 고용체 형성량을 알기 위해 격자상수를 계산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. Ag계 후막도체의 미세구조와 전기적성질

Fig. 1.은 Ag계에서 프렛트의 양을 달리하여 만든 paste를 인쇄한 후 소결하였을 때 온도변화에 따른 면적저항의 변화를 나타낸 결과이다. 이때 사용한 프렛트는 Bi_2O_3 가 포함된 연화점이 430°C인 F-B5E를 사용하였다.

그림에서 보는 바와 같이 프렛트가 2, 5, 10 wt%인 경

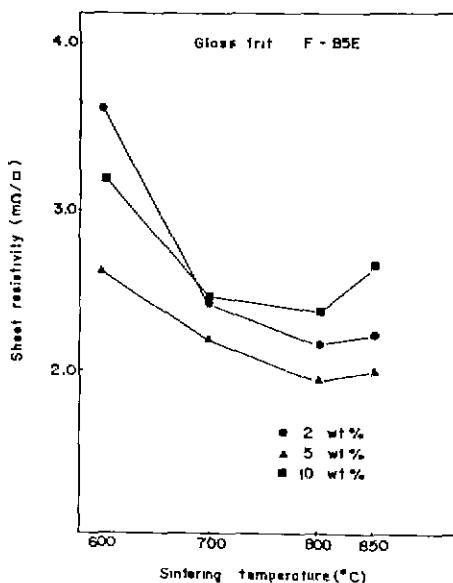
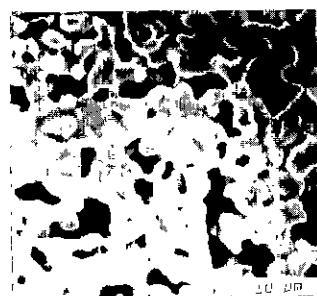


Fig. 1. Electrical sheet resistivity with sintering temperature in Ag-F-B5E glass frit system. (sintering time : 10 min.)



(a) 600°C



(b) 700°C



(c) 800°C



(d) 850°C

Fig. 2. SEM micrographs of Ag-F-B5E glass frit system with sintering temperature. (Glass frit fraction : 5 wt%, sintering time : 10 min.)

우 모두 소결온도가 증가함에 따라 면적저항은 감소하다가 800°C가 넘으면서 다시 증가하는 경향을 나타냈다. 이러한 현상은 Fig. 2의 미세조직 사진으로 설명할 수 있다. Fig. 2는 프릿트의 함량이 5 wt%인 Ag 계 후막 도체에서 소결온도 증가에 따른 (600~850°C) 소결막의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 온도가 증가하여 소결이 진행되면서 기공이 차츰 줄어들었고, Ag의 입자 성장과 함께 치밀화가 일어나 800°C에서 가장 치밀한 미세구조를 얻었다. 600°C에서는 액상 프릿트가 아직은 반경이 작은 알루미나기판의 모세관 ($R = 0.28 \mu\text{m}$)에 있거나, 기판과 금속층 사이에 펴져 있을 것이고, 소결온도가 증가할수록 금속층의 모세관 반경은 줄어들고, 또 충두께의 수축도 일어나면서 액상 프릿트는 금속 골격 사이에 펴지게 된다.

이러한 액상 프릿트의 이동은 Tentyman^[12]이 설명한 metallizing에 있어 액상유리 이동에 대한 이론인 모세관 흐름(flow)에 의한 액상 이동론으로 설명된다. 그는 Fig. 3과 같은 twin 모세관 모형으로 알루미나기판과 metallizing에서의 액상유리의 이동관계를 고찰하였다.

만일 금속층의 소결이 진행되어 모세관 반경이 줄어 모세관 압력이 기판의 압력보다 커지면,

$$\frac{2T\cos\theta_m}{r} > \frac{2T\cos\theta_{al}}{R} \quad \dots\dots\dots(1)$$

(1)식과 같이 된다. 여기서 T 는 유리액상의 표면 장력이고, θ_m 과 θ_{al} 은 유리상과 금속, 알루미나간의 접촉각이고 r 과 R 은 금속층과 알루미나의 모세관 반경이다. 유리

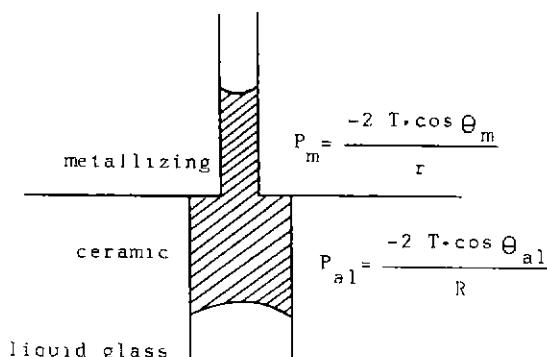


Fig. 3. Twin capillary model showing the pressure of the glass in the metallizing and in the ceramics. (12)

가 metallizing 온도에서 유체로 되어 있을 때는, 알루미나 모세관에 있던 액상유리가 금속층의 모세관으로 흘러 들어간다. 그러나 800°C가 넘으면 액상 유리의 점도가 낮아져 유동이 커지고, 소결이 과도하게 진행되어 금속층의 두께도 더욱 줄어들면서 유리상이 금속층위를 넘거나(overflow), 액상 소결이론에 따라 액상은 큰 액상 pool을 형성하기 위해 금속 골격으로 부터 빠져 나온다.^[13] 따라서 금속 전도층의 총 균일도는 나빠지고 800°C의 치밀한 구조일 때 보다 도전경로는 상대적으로 길어질 것이다. 이것으로 850°C에서의 면적 저항 증가를 설명할 수 있다. 따라서 Ag 계 후막도체에서 미세구조에 의한 전기저항 관계에서는 소결온도가 800°C일 때에 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

Fig. 4는 프릿트 첨가량에 따른 Ag 계 후막도체의 각 소결온도에서 10분간 소결한 시편의 면적저항 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 프릿트 첨가량이 5 wt%인 경우 면적저항이 가장 낮았다. 이러한 현상은 Fig. 5로 설명할 수 있다. 그림은 프릿트 첨가량을 달리 하여 만든 paste로 800°C에서 10분간 소결한 시편 표면의 미세구조 사진으로 프릿트 첨가량이 2 wt%로 적은 경우 표면 막의 치밀화가 덜 일어나, 아직 열린 기공(open pore)가 많았고, 또 프릿트상은 Ag 입자 사이에서 거의 보이지 않았다. 이

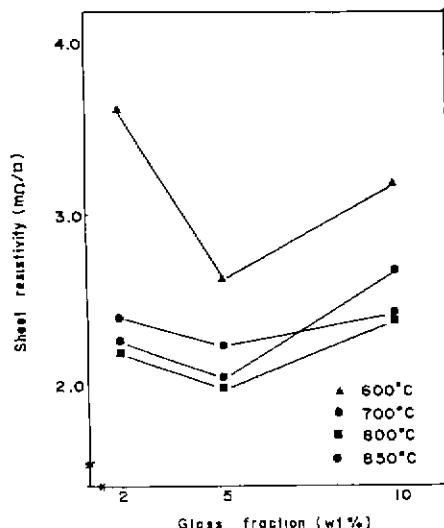


Fig. 4. Electrical sheet resistivity with glass frit fraction in Ag-F-B₂O₃ glass frit system. (sintering time : 10 min.)

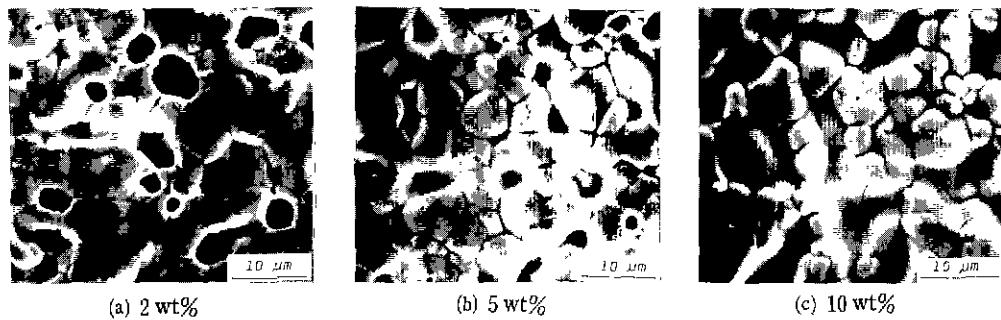


Fig. 5. SEM micrographs of Ag-F-B5E glass frit system with variation of glass frit fraction, sintered at 800°C for 1 min.

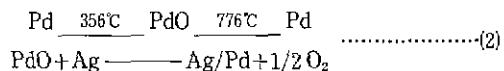
더한 경우의 미세 구조 변화는 고상 소결에서의 경우와 거의 같은 입계 확산¹⁴⁾이나 shape accommodation으로 일어날 것으로 예상되며, 따라서 metal 층 내에 많은 void가 나타났다. 즉 액상인 프렛트가 금속의 소결에 도움을 주지 못하고 있다.

한편 프렛트를 5 wt% 첨가한 경우 액상 프렛트의 점도가 낮아 금속입자들은 활발한 재배열과 응집과정으로 repacking이 가속되므로 금속층의 치밀화가 조속히 이루어지며 균일한 막을 형성한다. 그 결과 금속입자 사이의 접촉 면적이 증가되어 도전 경로는 상대적으로 짧아져 면적 저항은 작아진다. 그러나 10 wt% 첨가한 경우 소결초기에는 금속입자의 활발한 재배열이 일어나지만 소결이 더욱 진행되면서 액상 프렛트는 큰 액상 pool을 형성하면서 한곳에 모이거나, 금속막 위를 덤개되어 전반적인 도전체 막의 균일도는 나빠지고 면적저항은 프렛트의 첨가량이 5 wt%일 때 보다 커진다. 따라서 Ag계 후막도체의 경우의 미세조직은 프렛트(연하점 430°C) 첨가량을 5 wt%로 하여 800°C에서 소결한 경우 가장 균일했고, 이때 면적 저항도 가장 낮았다.

3-2. Ag/Pd계 후막도체의 미세구조와 전기적 성질

Ag계 후막도체는 저항이 낮고, 귀금속중 가장 저렴하면서도, 접착강도가 높고, wire bonding과 soldering이 잘되어 HIC와 각종 전자부품의 전극등에 널리 쓰이지만 전기장과 다습한 환경에 놓이면 Ag가 이동하는 경향이 있다.¹⁵⁾ 이를 Ag 이동(migration)이라 한다. 따라서 이러한 현상을 방지하기 위해 Pd를 첨가하여 사용한다. Pd 첨가량은 $Pd/(Pd+Ag) > 0.1$ 인 경우 그 효과는 현저하다는 보고가 있다.¹⁵⁾ 그러나 Pd의 첨가는 막의 전기저항을 증가시킨다. 그 이유는 Pd가 가열되면 356~776°C 범위에서

산화되어 PdO가 되고, 776°C 이상에서 다시 Pd로 환원하여 열역학적으로 안정하다.¹⁶⁾ 이때 500°C 이상에서 PdO는 Ag와 반응하여 Ag/Pd 고용체를 형성하고 이것이 도체로 씨의 역할을 한다. 이러한 Ag/Pd 고용체 형성반응은 식(2)와 같다.



여기서 Ag와 고용체를 이루지 못하고 존재하는 PdO는 후막도체의 저항을 증가시킨다.

Fig. 6은 Ag/Pd계 후막도체에서 연화점이 서로 다른 두 종류의 프렛트를 0, 2, 5, 10 wt% 첨가하여 만든 paste를 인쇄한 후 소결하여 얻은 시편의 온도에 따른 면적저항의 결과를 나타낸 것이다. (a)의 경우 연화점이 530°C인 PbO-B₂O₃-SiO₂ 조성이 glass frit를 사용한 것이다, (b)는 연화점이 이보다 낮은(445°C) 프렛트로 위의 조성에 Bi₂O₃를 첨가하여 만든 프렛트를 사용하여 제조한 후막도체의 경우이다. 두 경우 모두 소결온도 증가에 따라 면적저항은 감소하였으나, 연화점이 낮고, 프렛트 조성에 Bi₂O₃가 첨가된 (b)의 경우가 이보다 연화점이 높고, Bi₂O₃도 첨가되어 있지 않은 프렛트를 사용한 (a) 경우보다 일반적으로 면적저항이 작게 나타났다. 이는 앞에서 설명한 Ag/Pd 고용체 형성에 프렛트가 어떠한 영향을 미친 것으로 여겨진다. 즉 연화점이 낮은 F-B5 프렛트는 이보다 연화점이 높은 F-B0의 경우보다 같은 온도에서 절도가 낮고, 또 금속입자의 용해도를 크게 할 것이다. 따라서 액상 프렛트를 통한 확산에 의해 Ag와 Pd가 고용체를 이루 때 연화점이 낮은 액상 프렛트를 통한 물질이

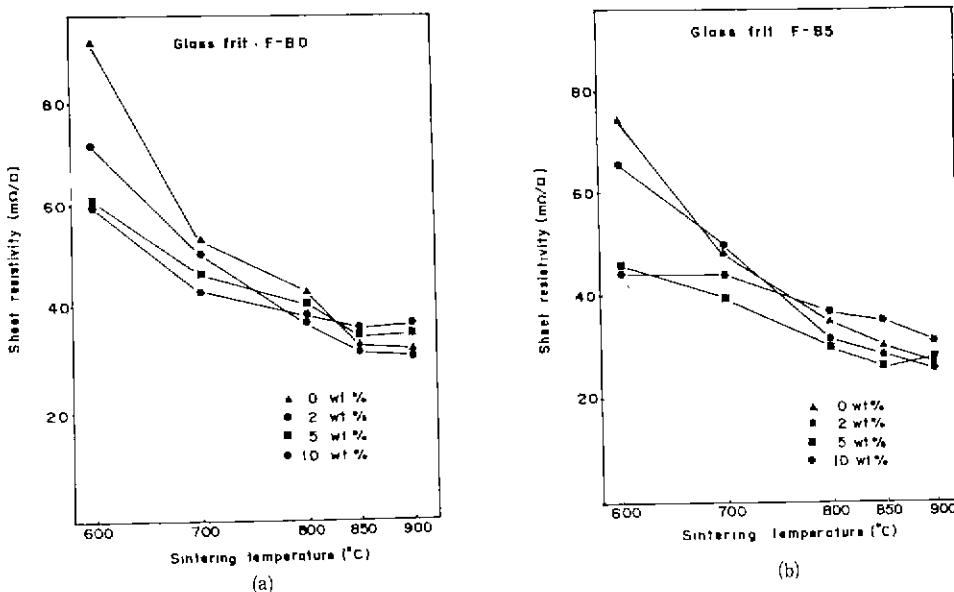


Fig. 6. Electrical sheet resistivity with sintering temperature in Ag/Pd-glass frit system.
(sintering time : 10 min.)
(a) High softening point glass frit system. (F-B 0)
(b) Low softening point glass frit system. (F-B 5)

동이 더 쉬워 Ag/Pd 고용체도 더 쉽게 형성될 것이다. 이와 같은 현상은 Fig. 7의 결과로 확인하였다. 이 그림은 연화점이 다른 두 종류의 프리트(F-B 0, F-B 5)를 금속에 대해 5 wt% 첨가하여 만든 paste를 인쇄한 후 600~850°C에서 소결한 시편을 X선 회절분석에 의한 특정 peak를 분석하여 생성물의 격자상수를 구하여, 이를 소결온도에 따라 나타낸 것이다. Ag의 격자상수는 4.0862 Å이고, Pd는 3.8899 Å이며 이때 분석에 사용한 peak은 $(hk\bar{l}) = (420)$ 이었다. Ag와 Pd는 모두 면밀입방구조(FCC)이므로 Ag에 Pd가 고용되면 치환형 고용체를 형성할 것이다. 이때 Pd의 격자상수는 Ag에 비해 작으므로 Pd의 치환량이 많으면 많을수록 Ag의 격자상수는 점점 작아지게 될 것이다. 결과에서 본 바와 같이 모든 온도(600~850°C)에서 연화점이 낮은 F-B 5 프리트를 사용한 경우가 높은 연화점의 프리트(F-B 0)를 사용한 경우보다 격자상수가 작게 나타났다. 이는 금속입자들의 용해 재석출에 의한 Ag/Pd 고용체 형성에 연화점이 낮은 프리트가 더 큰 역할을 하였음을 알 수 있고, 이로 인해 면적저항도 작은 결과를 가져왔을 것으로 사료된다.

Fig. 8은 연화점이 다른 두 종류의 프리트를 같은 양(5 wt%) 첨가하여 만든 paste를 인쇄하여 850°C에서 10분간

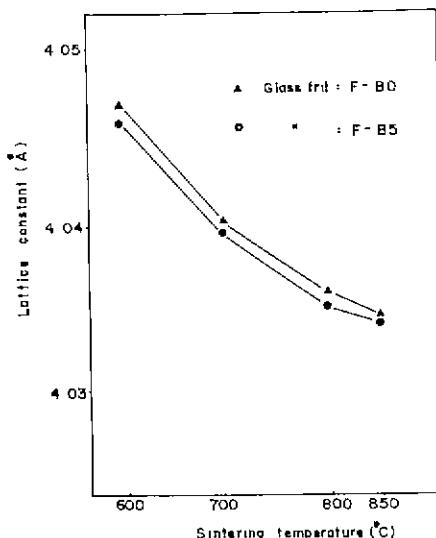


Fig. 7. Sintering temperature vs. lattice constant of Ag in Ag/Pd-glass frit system. (glass fraction : 5 wt%, sintering time : 10 min.)

소결한 시편의 미세조직사진이다. (a) 즉 연화점이 높은 프리트를 사용한 경우 같은 온도에서 연화점이 낮은 프리트

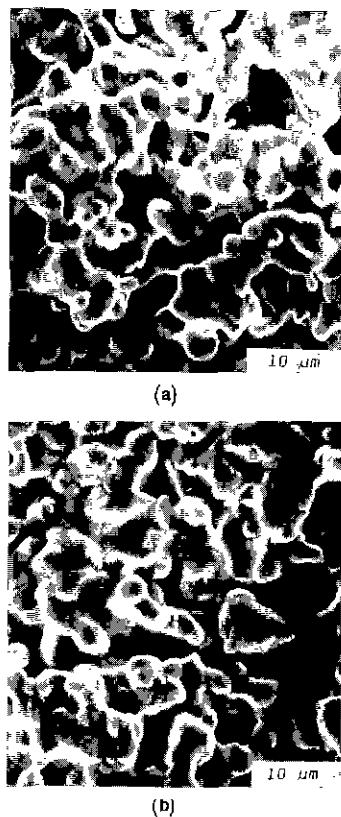


Fig.8. SEM micrographs of Ag/Pd-glass frit system, sintered at 850°C for 10 min.
(glass frit fraction : 5 wt%)

- (a) High softening point glass frit system. (F-B 0)
- (b) Low softening point glass frit system. (F-B 5)

를 사용한 (b)의 경우 보다 열린 기공이 많이 보이고 있다. 이는 연화점이 높은 프릿트를 사용한 경우 Ag/Pd 고용체 형성이 어려울 뿐 아니라, 치밀한 미세조직을 이루는 것도 연화점이 낮은 프릿트를 사용한 경우보다 어려운 것을 알 수 있다. 이러한 이유, 첫째 프릿트를 통한 Ag/Pd 고용체 형성 정도의 차이와 둘째 미세조직 형성의 차이로 인하여 Ag/Pd계 후막도체의 경우에 있어 프릿트의 종류에 따라 전기적 성질이 달리 나타남을 알 수 있었다.

4. 결론

프릿트의 양과 조성을 달리하여 제조한 Ag 및 Ag/Pd 계 paste를 96% 알루미나 기판에 인쇄한 후 서로 다른 온

도에서 소결한 시편의 미세구조를 관찰하고 면적저항을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Ag계 후막도체

- a. 소결온도가 증가함에 따라 면적저항은 감소하다가 850°C에서 다시 증가하는 경향이 나타났다.
- b. 프릿트(연화점 : 430°C)의 첨가량이 5 wt%일 때 면적저항이 가장 낮았다.
- c. 미세조직은 프릿트 첨가량을 5 wt%로 하여 800°C에서 소결한 경우 가장 균일하고 치밀했고, 이때 면적저항이 가장 낮았다.

(2) Ag/Pd계 후막도체

- a. 소결온도 증가에 따라 면적저항은 감소하였으나, 연화점이 낮은 프릿트(F-B 5)를 사용한 경우가 높은 프릿트(F-B 0)를 사용한 경우보다 일반적으로 면적저항이 작게 나타났다.
- b. 동일 소결조건에서 연화점이 낮은 프릿트를 사용한 경우 더 치밀한 미세조직을 일었다.

REFERENCES

- Charles A. Harper, (ed.-in-chief) "Handbook of Thick Film Hybrid Microelectronics", McGRAW-HILL Company, (1974).
- L. C. Hoffman, "An overview of Thick Film Hybrid Materials", *J. Am. Ceram. Bull.*, **63**(4) 572-576 (1984).
- C. S. McCANDLISH and A. L. Dow, "Outlook for Thick Film Hybrids for 1985-90", *J. Am. Ceram. Bull.*, **63**(4) 547-548 (1985).
- R. W. Vest, "Materials Science of Thick film Technology", *J. Am. Ceram. Bull.*, **65**(4) 631-636 (1986).
- R. A. Erbe, "Solid State Proximity Switch Sensors Using Thick Film Technology", Proc. ISHM Conf., 9 (1982).
- W. T. Hicks, T. R. Allington and Van Johnson, "Membrane Touch Switches; Thick-Film Materials Systems and Processing Options", *IEEE Trans.*, Vol. CHMT-10(2) 267-273 (1983).
- M. Kaneyasu, A. Ikegami, H. Arima and S. Iwanaga "Small Identification Using a Thick-

- Film Hybrid Gas Sensor", *IEEE Trans.*, Vol. CHMT - **10**(2) 267 - 273 (1987).
8. Christia M. Val, "Trends in Packing", *Int'l J. Hybrid Microelectronics*, **7**(2) 24 - 34 (1984).
9. Koh-Ichi Yajima, Takashi Yamaguchi, "Sintering and Microstructure Development of Glass Bonded Silver Thick Film", *J. Mater. Sci.*, **19**, 777 - 784 (1984).
10. Koh-Ichi Yajima and Takashi Yamaguchi, "A Further Study on the Microstructure of Glass-Bonded Ag Thick Film Conductors", *IEEE Trans.*, Vol. CHMT - **7**(3) 281 - 285 (1984).
11. Y. S. Chung and H. G. Kim, "Effect of the Oxide Glass on the Sintering Behavior and Electrical Properties in Ag Thick Film", *IEEE Trans.*, Vol. CHMT - **11**(2) 195 - 199 (1988).
12. M. E. Twentyman, "High Temperature Metallizing; Part 1. The Mechanism of Glass Migration in the Production of Metal-Ceramic Seals", *J. Meter. Sci.* **10** 765 - 776 (1975).
13. O. J. Kwon, D. N. Yoon, "The Liquid Phase Sintering of W-Ni", *Sintering Processes*, G. C. Kuczynski(ed.) Plenum press, New York, NY, (1980).
14. D. L. Johnson and T. M. Clarke, "Grain Boundary and Volume Diffusion in the Sintering of Silver", *Acta Met.* **12**(10) 1173 - 1179 (1964).
15. Hussein M. Naguib and BLAIR K. MACLAURIN, "Silver Migration and Reliability of Pd/Ag Conductor in Thick Film Dielectric Crossover Structure", *IEEE Trans.* Vol. CHMT - **2**, (2) 196 - 207 (1976).