

## 유리-Ag계 후막도체의 미세구조와 전기특성과의 관계

이 병 수 · 황 준 연

전북대학교 신소재공학부

### Relationship Between Microstructure and Electrical Properties of Glass-Ag Thick Film Conductors

Byung Soo Lee and Jun Yeon Hwang

Faculty of New Materials Engineering, Chonbuk National University, Chonju 561-756

(1999년 3월 27일 받음, 1999년 5월 15일 최종수정본 받음)

**초 록** 분산특성이 다른 두 종류의 Ag 분말과 점도가 다른 두 종류의 유리를 사용하여 Ag 후막 도체를 제조하고 이들이 후막의 미세구조에 어떠한 영향을 미치고 그 미세구조가 전기특성에 미치는 영향을 조사하였다. Ag 분말의 분산특성이 좋을수록 그리고 사용된 유리의 점도가 낮을수록 후막의 미세구조는 잘 발달된 치밀한 조직을 보였으며 면저항값도 감소하였다. 이는 Ag 분말의 분산특성이 좋을수록 용융 유리에 의한 Ag 입자들의 미세 재배치의 속도가 빨라지고, 또한 유리의 점도가 낮을수록 모든 미세구조 발전단계에서 그 속도가 증가하기 때문이며, 이러한 미세조직의 치밀화가 후막의 면저항값을 제어하기 때문이다. 소성시간이 증가하여도 더 이상 전기저항값의 저하가 없는 저항감소의 포화시간이 존재함을 확인하였으며, 이 포화시간 역시 후막의 미세구조에 크게 의존함을 알 수 있었다.

**Abstract** Ag thick film conductors were fabricated with Ag powders having different degree of dispersion and glasses having different viscosity, and then the relationship between microstructure and electrical properties of the Ag films was investigated. Under the same processing condition, the Ag thick film that was prepared with the well-dispersed Ag powder and glass having low viscosity had denser microstructure and lower resistance than those of the film which was fabricated with the agglomerated Ag powder and glass having high viscosity. It is believed to be due to the fast micro rearrangement kinetics when the well dispersed Ag powder was used, and all the microstructure development kinetics were impeded when low viscosity glass used. It was found that these fast microstructure development kinetics resulted in the dense microstructure and the lower sheet resistance of the films. Also, the saturation time, at which at a given temperature no further decrease in the sheet resistance was obtained, was found to be shortened when well-dispersed Ag powder and low viscosity glass were used.

### 1. 서 론

후막기술 (Thick Film Technology) 은 컴퓨터, 통신기기 및 산업기기 등의 전자부품 제조에 매우 광범위하게 이용되고 있으며 이의 다양성, 신뢰성, 경제성 측면에서 가정용부터 군사용에까지 그 용도는 매우 다양하다.<sup>1-4)</sup>

특히 후막도체 재료로는 Pt, Ag, Au, Pd 등과 같은 귀금속의 단일성분 또는 이들의 합금형태가 가장 널리 사용되고 있으며,<sup>5-7)</sup> Cu와 Ni과 같은 비(卑) 금속 도체에 관한 실용화연구도 많이 진행되고 있다.<sup>8)</sup>

이들중 Ag계의 장점은 저항이 낮고, 귀금속중 가장 저렴한 장점이 있는 반면에 전기장 하에서 이동 (electro migration) 하는 경향이 있으며, 용융된 Sn/Pb solder 내로 용해 (solder leaching) 되는 단점이 있다.<sup>7)</sup>

후막도체는 둘 이상의 상이 관련된 복합재료의 일종으로서 사용되는 재료의 특성과 공정변수의 변화에 의해서 전기적 특성의 변화가 심한 매우 복잡한 다상 비평형계이다. 특히 사용재료와 소성공정은 후막의 미세구조를 결정짓는 중

요한 요소이며, 후막의 전기특성은 이 미세구조에 의해서 제어되기 때문에 후막의 미세구조에 대한 연구는 후막개발에 중요한 의미를 갖는다. 이러한 후막의 미세구조와 전기특성과의 관계에 대하여는 후막저항체를 중심으로 많은 연구가 진행되었으나 후막도체에 대하여는 체계적인 연구가 미흡한 실정이다.<sup>9)</sup> 일반적으로 후막의 미세구조는 유리용융, 유리침투 (glass infiltration), 도전입자의 미세 재배치 (micro rearrangement), 도전입자의 소결의 단계를 거쳐서 발전되며 사용된 유리의 점도가 증가하면 모든 미세구조 발전속도가 지연된다.<sup>10)</sup> 따라서 소성과정중 유리의 점도에 따라서 도전입자의 거동이 달라지게 될 것이며 후막의 미세구조도 달라지게 될 것이다.

본 연구에서는 도전분말로서 입자의 분산특성이 다른 두 종류의 Ag 분말과 점도가 다른 두 종류의 유리를 사용하여 제조한 후막도체에 대하여 소성온도와 시간을 변화시켜 미세구조가 어떻게 달라지는지를 관찰하고, 치밀화와 입자성장이 Ag 후막의 전기특성에 어떠한 영향을 주는지에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에 사용된 후막도체 페이스트는 Ag 분말과 유리 분말을 9 : 1의 부피비로 혼합하고 여기에 스크린제를 첨가하여 이를 roll mill에서 40분간 blending 함으로써 스크린제 내에 고체분말들이 균일하게 분포되도록 하여 제조하였다. Roll milling 과정에서 오염방지를 위하여 각 roll들은 quartz tube로 씌워서 사용하였다. 제조된 페이스트는 96% 알루미나 기판상에 스크린 인쇄한 후 소성공정을 거쳐 시편을 제작하였다.

Ag 분말의 분산특성이 후막도체의 미세구조 및 전기적 성질에 미치는 영향을 알아보기 위하여 평균 입도가 1 $\mu$ m 이하로서 잘 분산된 분말(이하 A1)과 입도는 같으나 입자들이 응집특성을 가진 분말(이하 A2)을 사용하였다. 그림 1에 사용된 두 종류의 Ag 분말의 전자현미경 사진을 나타내었다.

유리의 점도에 의해서 후막의 미세구조와 전기특성이 어떻게 변화되는지를 알아보기 위하여 점도가 다른 두 종류의 유리, 즉 63wt.%PbO-25wt.%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-12wt.%SiO<sub>2</sub> 조성의 유리(이하 G1)와 55wt.%PbO-22wt.%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-11wt.%SiO<sub>2</sub>-12wt.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성의 유리(이하 G2)를 사용하였다. 800°C에서 G1과 G2 유리의 점도는 각각 9.2, 67 Pa.S, 850°C에서는 4.1, 34 Pa.S 그리고 900°C에서는 2.6, 16 Pa.S로 보고된바 있다.<sup>10)</sup> 사용한 출발물질의 특성을 표 1에 나타내었다.

소성온도에 따른 영향을 조사하기 위하여 분당 승온속도를 30°C로 하여 최고온도 600°C, 700°C, 800°C, 900°C에

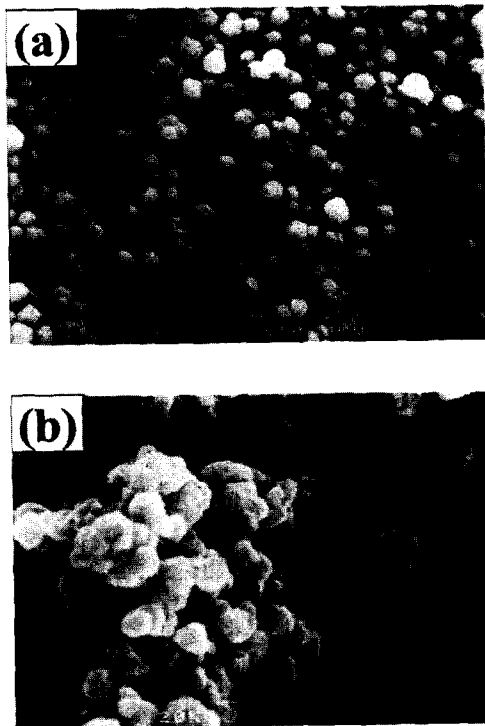


Fig. 1. SEM micrographs of two different silver powders (a) A1 and (b) A2.

Table 1. Characteristics of the starting materials.

	Remark	Characteristic
Ag powder	A1	well dispersed
	A2	agglomerated
Glass frit	G1	63wt.%PbO-25wt.%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -12wt.%SiO <sub>2</sub> $\eta$ (Pa.S) at 800°C : 9.2, 850°C : 4.1, 900°C : 2.6
	G2	55wt.%PbO-22wt.%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -11wt.%SiO <sub>2</sub> -12wt.%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\eta$ (Pa.S) at 800°C : 67, 850°C : 34, 900°C : 16

각각 도달한 후 12분간 유지하고 로냉시키는 방법과(이하 일반소성, normal firing), 또한 최고온도에서 소성시간의 증가와 더불어 미세구조가 어떻게 발전되는지를 알아보기 위하여 인쇄된 시편을 800°C로 고정시키고 10~150초 동안 급속소성한 후 상온의 알루미나판에서 급냉시켜(이하 급속소성, fast firing) 후막을 제조하고 그 특성을 조사하였다.

전기특성값의 오차를 줄이기 위하여 각 페이스트당 4개의 시료를 만들어 이들의 면저항값에 대한 산술평균치를 측정값으로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 미세구조

유리의 점도가 후막의 미세구조에 어떠한 영향을 미치는지를 알아보기 위하여 A1-G1과 A1-G2계 후막을 각각 600°C, 700°C, 800°C, 900°C에서 일반소성하고 그 미세구조를 관찰하였다. 그림 2와 3에 각각 이들의 미세구조 변화를 나타내었다. 그림 2의 G1 유리를 사용한 경우 그림 3의 G2 유리를 사용한 시편에 비하여 동일한 소성온도에서 입자크기는 비슷하나 기공율이 적고 미세구조가 더욱 치밀한 것을 알 수 있다. 유리의 침투속도는 점도에 반비례한다는 사실( $dh/dt \propto \eta^{-1}$ )에 비추어 볼 때,<sup>10)</sup> A1-G2의 경우 유리의 용융 및 침투속도가 느렸을 뿐 아니라 침투된 유리에 의하여 Ag 입자가 치밀하게 재배치 하는데도 보다 많은 시간이 걸렸을 것이다. 더욱이 Ag의 소결속도가 빠르다는 점을 고려할 때 치밀한 미세 재배치가 이루어지기 이전에 이미 소결이 상당히 진행되어 기공이 그대로 잔류하게 된 결과로 생각된다.

Ag 분말의 분산특성이 후막의 미세구조에 미치는 영향을 알아보기 위하여 A2-G1계 후막을 일반소성하고 미세구조를 관찰하였다. 그림 4에 이들의 소성온도에 따른 미세구조의 변화를 나타내었다. 이를 그림 2의 A1-G1계와 비교하여 볼 때 A2-G1은 조직내에 기공이 더 많이 존재하고 있음을 알 수 있다. 이는 A1-G1과 A2-G1계에서 사용된 유리가 같기 때문에 용융된 유리가 모세관 현상에 의하여 Ag 입자들 사이로 침투하는데 필요한 시간은 같을 것이나 A2-G1의 경우는 응집된 Ag 분말을 분산시키는 데 많은 시간이 소요되었을 것이고 따라서 Ag 입자들이 재배치되기 이전에 소결이 이루어져 액상소결에 의한 치밀화 속도가

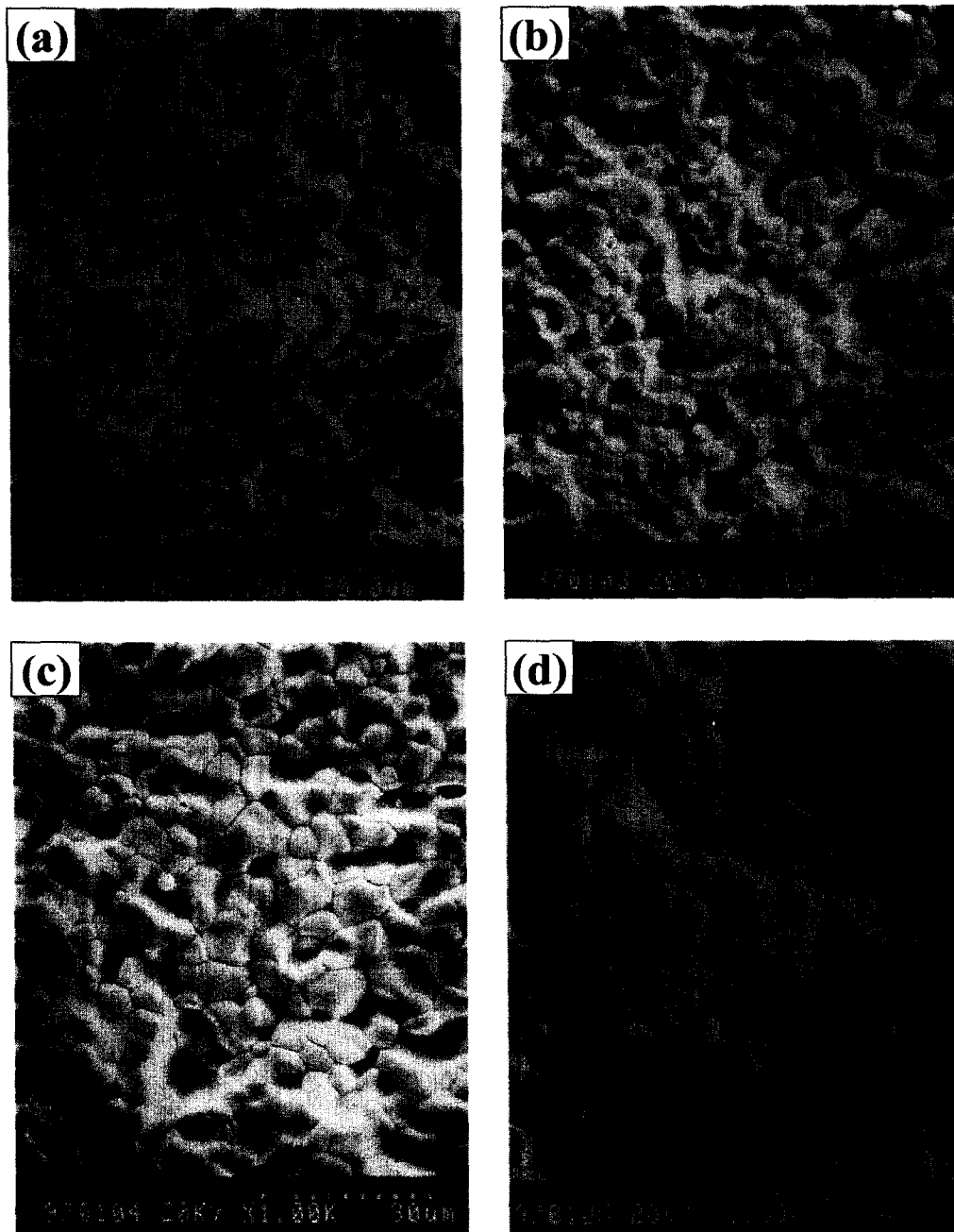


Fig. 2. Change of microstructure of the A1-G1 system fired at (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C and (d) 900°C for 12 minutes using normal firing.

지연된 것으로 생각된다. 더욱이 그림 3과 그림 4를 비교해보면 A2-G1계가 A1-G2계 보다 동일한 온도에서 치밀화도가 떨어지는 것을 알 수 있는데 이는 유리의 점도보다는 Ag 분말의 응집특성이 후막의 미세구조에 더 지배적인 영향을 미침을 알 수 있다.

소성시간에 따른 미세조직의 변화를 알아보기 위하여 A1-G1과 A2-G1계를 사용한 Ag 후막을 800°C에서 급속소성하고 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 급속소성한 경우도 일반소성과 마찬가지로 같은 시간동안 소성했을 경우 입자의 크기에는 변화가 없으나 잘 분산된 Ag분말을 사용한 시편이 응집된 Ag 분말을 사용한 시편에 비하여 기공의 양도 적고 보다 치밀한 조직을 보여주는 것을 알 수 있다.

이는 일반소성 또는 급속소성의 어느 경우에도 출발물질의 분산특성이 후막의 치밀화에 큰 영향을 미친다는 사실을 잘 말해주고 있다.

#### 전기특성

그림 6은 상기의 A1-G1, A2-G1, A1-G2계 후막을 일반소성 한 경우 소성온도에 따른 면저항값의 변화를 나타낸 것으로 모든 경우에서 소성온도가 높아질수록 면저항이 낮아짐을 알 수 있다. 이는 그림 2, 3 및 4의 미세구조에서 예측할 수 있는바와 같이 소성온도가 증가할수록 입자의 성장과 더불어 미세구조가 치밀해져 전자이동의 통로가 많아지고 또한 이동거리가 짧아지기 때문인 것으로 생각된다. Ag 분말의 분산특성과 유리의 점도가 후막의 면저항에 미

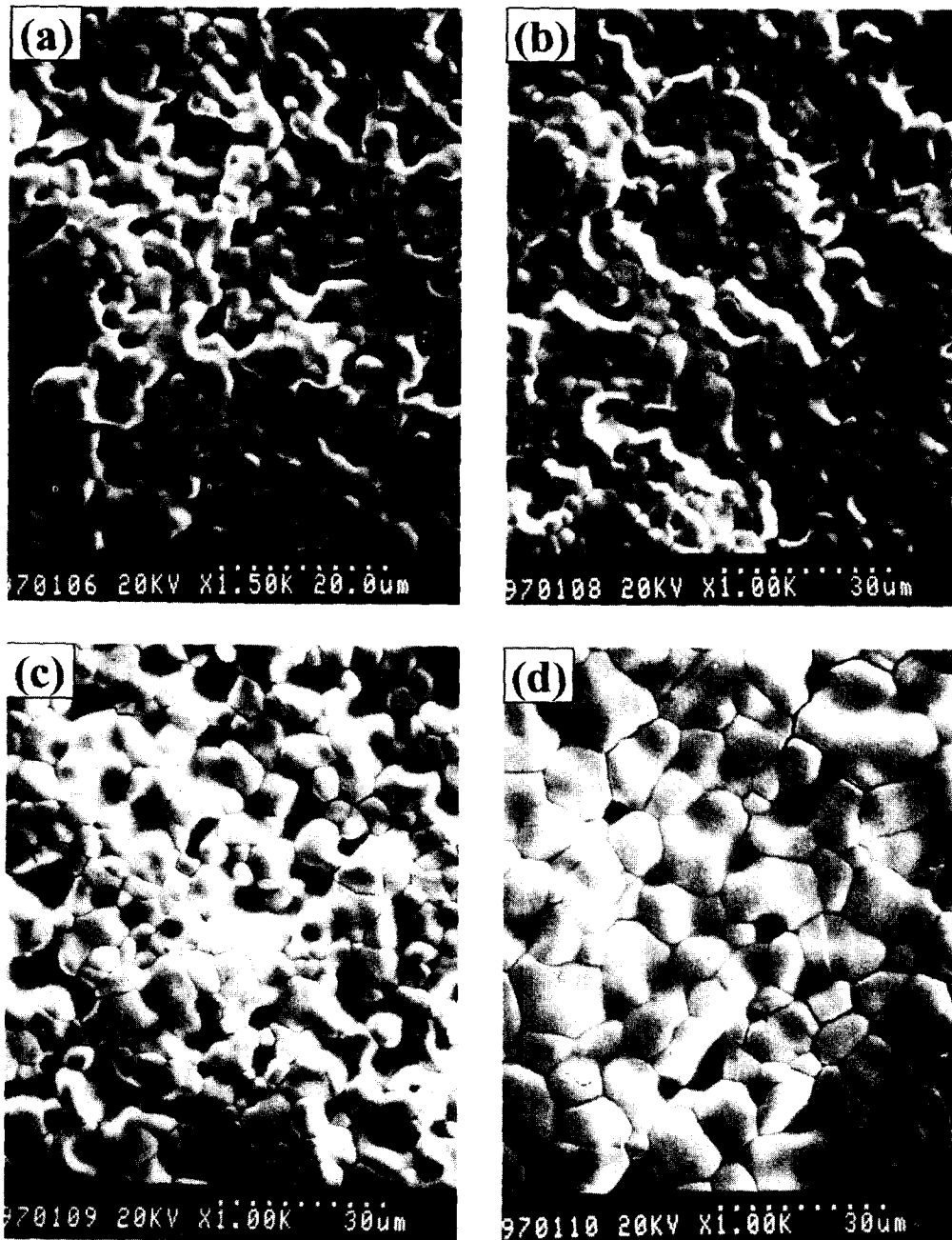


Fig. 3. Change of microstructure of the A1-G2 system fired at (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C and (d) 900°C for 12 minutes using normal firing.

치는 영향은 그림 2, 3 및 4에서 보여준 미세구조의 치밀화 정도와 일치하는 것을 알 수 있으며 이는 후막의 미세구조가 전기특성을 제어한다는 사실을 잘 말해주고 있다. 즉 각 소성온도에서 치밀화의 정도는 A2-G1, A1-G2 그리고 A1-G1의 순으로 좋아지고 있으며 면저항값도 A2-G1, A1-G2 그리고 A1-G1의 순으로 낮아지고 있다. 이 역시 유리의 점도에 의한 영향보다는 Ag 분말의 분산특성이 Ag 후막의 전기전도특성을 크게 좌우한다는 것을 말해주고 있다.

소성온도를 800°C로 고정하고 급속소성한 A1-G1, A1-G2, A2-G1계 후막의 소성시간에 따른 면저항의 변화를 그림 7에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 동일한 시간

동안 유지한 후의 면저항값의 차이는 그림 6과 마찬가지로 A2-G1, A1-G2 그리고 A1-G1의 순으로 낮아지고 있으며 이 역시 그림 2~5에서 보여준 미세구조 발전의 차이와 일치하고 있음을 알 수 있다. 소성시간의 증가와 더불어 면저항값이 낮아지고 있으며 또 일정시간이 지나면 소성이 계속 진행되어도 면저항값이 더 이상 감소되지 않는 포화시간이 존재함을 알 수 있다. 후막의 미세구조 발전이 빨리 진행될수록 포화시간 역시 짧아짐을 알 수 있으며 A1-G1의 경우 약 30초, A1-G2의 경우는 약 40초 그리고 A2-G1의 경우는 약 50초인 것으로 나타났다. 점도가 높은 G2 유리를 사용한 A1-G2계의 경우 A1-G1계 보다 Ag 입자들의 미세 재배열에 요하는 시간이 길어지고 따라서 배열이

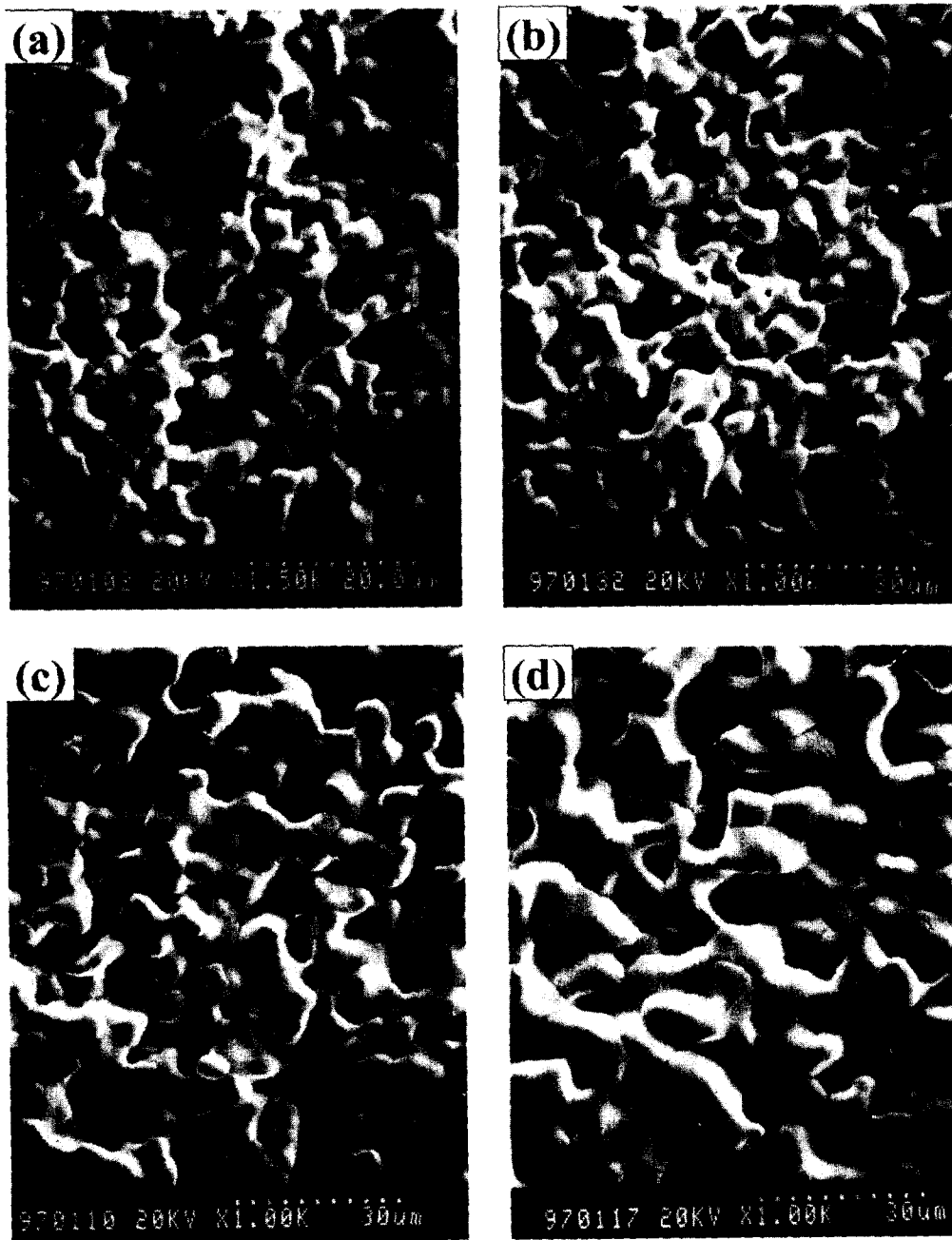


Fig. 4. Change of microstructure of the A2-G1 system fired at (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C and (d) 900°C for 12 minutes using normal firing.

균일하지 못하기 때문으로 생각된다.<sup>9)</sup> 더욱이 소결이 진행하면서 기공이 소멸되고 입자들의 성장과 더불어 치밀화가 일어나야 하는데 점도가 높은 G2 유리를 사용한 시편은 소결초기 도전분말 주위에 액상이 완전히 wetting이 되지 않은 상태에서 입자성장이 먼저 일어나 기공이 많이 발생하고 소성이 완료된 후에도 기공을 더 이상 소멸시키지 못하고 독립기공으로 존재하기 때문으로 생각된다.<sup>11)</sup> 즉, Ag 후막의 전기특성은 도전분말의 분산특성에 먼저 지배되며, 사용한 유리의 점도에 따라 2차적인 영향을 받음을 알 수 있다.

그림 8은 일반소성 방법으로 A1-G1과 A1-G2 계를 800°C에서 2분에서 60분까지 소성시간을 변화시켰을 때 소성시간에 따른 면저항값의 변화를 나타낸 그림이다. 그림

에서 보듯이 소성시간이 증가되어도 더 이상의 면저항의 변화가 일어나지 않고 있으며 이는 앞서 기술한 바와 같이 포화시간 이후의 소성은 치밀화 및 전기저항 값에는 큰 영향을 주지 않고 단지 입자성장에만 기여하기 때문이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Ag 분말의 특성과 유리의 점도가 Ag 후막도체의 미세구조에 어떠한 영향을 미치고 또한 이러한 미세구조와 그 결과로서 나타나는 전기특성과는 어떠한 관계가 있는지를 조사하였다. 본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

동일한 소성 조건에서 Ag 분말의 분산특성이 좋을수록

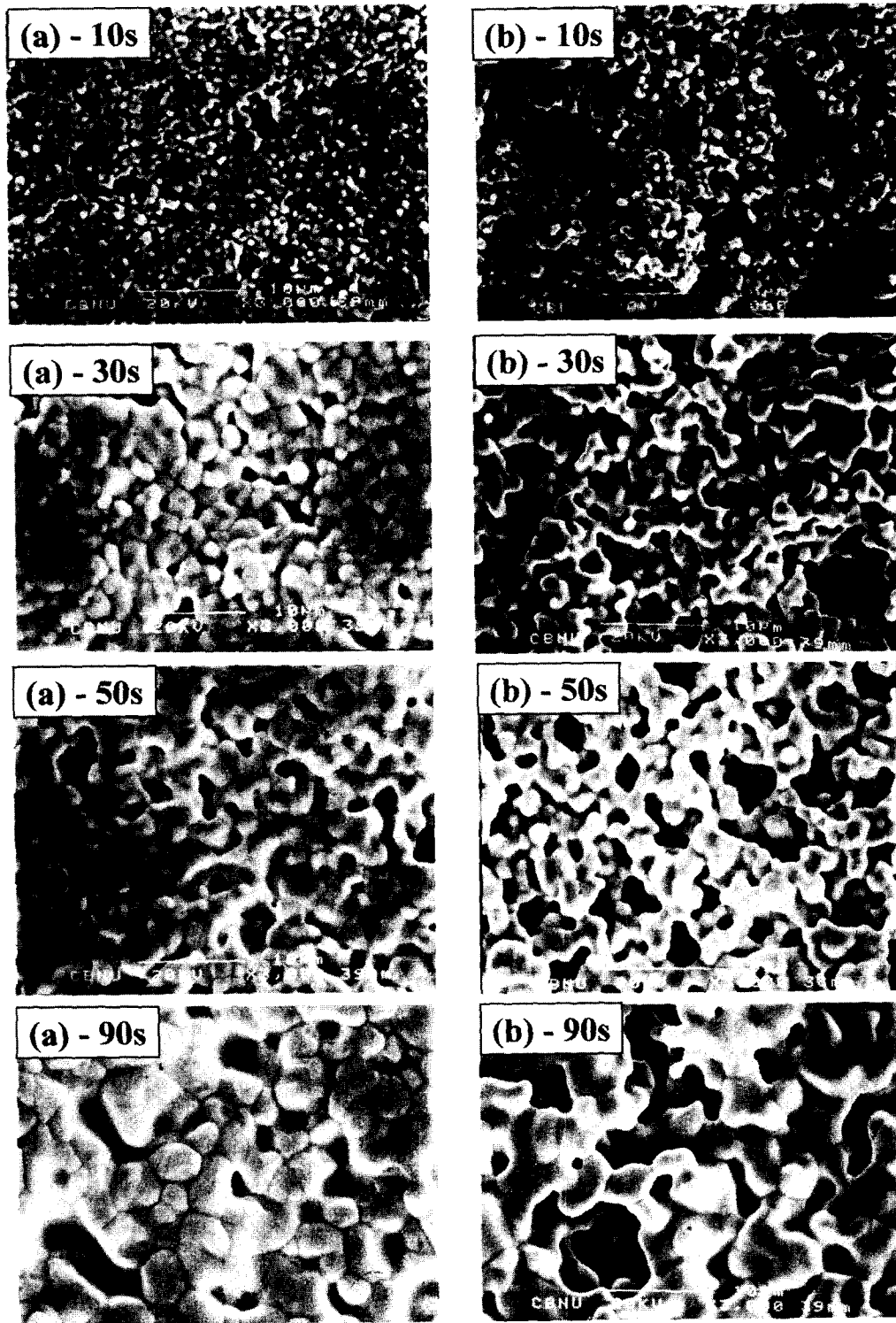


Fig. 5. Microstructure development of (a) A1-G1 and (b) A2-G1 systems with holding time at 800°C using fast firing.

그리고 사용된 유리의 점도가 낮을수록 Ag 후막의 미세구조는 치밀해지고 면저항값도 감소하였다. 이는 Ag 분말의 분산특성이 좋을수록 그리고 유리의 점도가 낮을수록 미세구조 발전속도, 특히 Ag 입자내로의 유리침투와 미세 재배치 속도가 증가하고 그러한 잘 발달된 미세구조가 후막의 전기특성값을 제어하기 때문이다.

소성시간이 증가하여도 더 이상 전기저항값의 저하가 없는 저항감소의 포화시간이 존재함을 확인하였으며, 이 포화시간은 사용한 Ag 분말의 분산특성이 좋고 유리의 점도가 낮아질수록 감소함을 알 수 있었다.

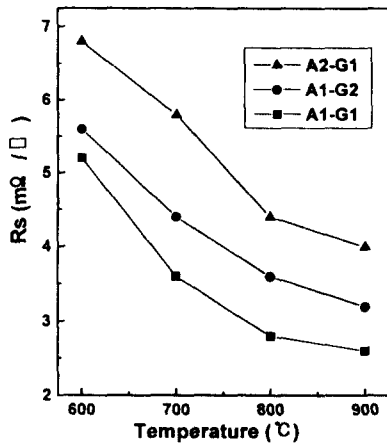


Fig. 6. Change of sheet resistance of the A1-G1, A2-G1 and A1-G2 systems as a function of firing temperature using normal firing.

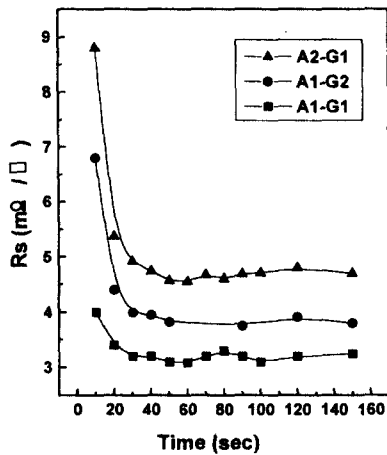


Fig. 7. Change of sheet resistance of the A1-G1, A2-G1 and A1-G2 systems with holding time at 800°C using fast firing.

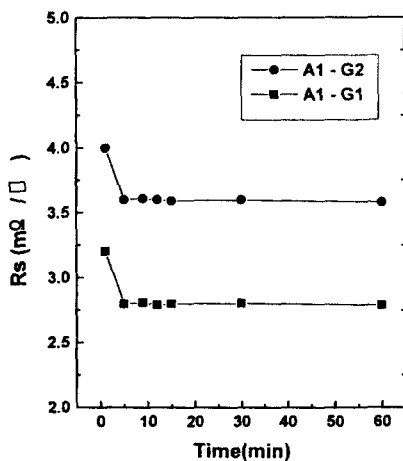


Fig. 8. Change of sheet resistance of the A1-G1 and A1-G2 systems with holding time at 800°C using normal firing.

### 감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 학술연구 조성비(신소재분야)에 의하여 연구 되었음.

### 참고 문헌

1. R. W. Vest, "Materials Science and Thick Film Technology", J. Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 65, No. 4, pp. 631-636, (1986).
2. C. S. McCandlish and A. L. Dow, "Outlook for Thick Film Hybrids for 1985-90", Am. Ceram. Soc. Bull. Vol. 63, No. 4, pp. 547-548, (1985).
3. R. A. Erbe, "Solid State Proximity Switch Sensors Using Thick Film Technology", Proc. ISHM., pp. 9. (1982).
4. P. J. Holmes and R. G. Loasby, "Handbook of Thick Film Technology". Electrochemical Pub., (1976).
5. L. C. Hoffman, "An Overview of Thick Film Hybrid Materials", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 63, No. 4, pp. 572-576, (1984).
6. B. D. Rowen, "The Role of Previous Metal powders in Electronics", pp. 259-268 in Precious Metal. Pergamon Press, New York, (1982).
7. N. M. Davey and R. J. Seymour, "The Platinum Metals in Electronics." Platinum Met. Rev., Vol. 29, No. 1, pp. 2-11, (1985).
8. D. W. Hamer and J. U. Biggers, "Thick Film Hybrid Circuit Technology." Wiley Inter. New York, (1972).
9. B. K. Koo, and H. G. Kim, "Effect of Frit and Sintering Conditions on Microstructure and Electrical Properties in Ag and Ag/Pd Thick Film Conductors", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 25, No. 6, pp. 623, (1988).
10. B. S. Lee. "Glass Viscosity and Chemistry Effects on the Electrical Properties of Thick Film Resistors" Ph. D. Thesis, Purdue Univ. (1989).
11. R. M. German, "Sintering Theory and Practice" Wiley, pp. 95-124, (1996).