

저온 경화형 Ag 페이스트 및 이를 이용한 Ag 후막의 제조 및 특성

박준식^{*,***†} · 황준호^{*} · 김진구^{**} · 김용한^{**} · 박효덕^{*} · 강성균^{***}

^{*}전자부품연구원

^{**}성지테크

^{***}한양대학교 재료공학과

Properties of Ag Thick Films Fabricated by Using Low Temperature Curable Ag Pastes

Joon Shik Park^{*,***†}, Joon Ho Hwang^{*}, Jin Gu Kim^{**}, Yong Han Kim^{**},
Hyo Derk Park^{*} and Sung Goon Kang^{***}

^{*}Nano Mechatronics Research Center, Korea Electronics Technology Institute, Korea, 451-8651

^{**}Sung Jee Tech, Korea, 442-758

^{***}Div. of Materials Science and Engineering, Han Yang University, Korea, 133-791

(2002년 9월 6일 받음, 2003년 1월 10일 최종수정본 받음)

Abstract Properties of Ag thick films fabricated by using low temperature curable silver pastes were investigated. Ag pastes were consisted of polymer resins and silver powders. Ag pastes were used for conductive or fixing materials between board and various electrical and electronic devices. Low temperature curable Ag pastes have some advantages over high temperature curable types. In cases of chip mounting, soldering properties were required for screen printed Ag thick films. In this study, four types of Ag pastes were fabricated with different compositions. Screen printed Ag thick films on alumina substrates were fabricated at various curing temperatures and times. Thickness, resistivity, adhesive strength and solderability of fabricated Ag thick films were characterized. Finally, Ag thick films produced using Ag pastes, sample A and B, cured at 150°C for longer than 6 h and 180°C for longer than 2 h, and 150°C for longer than 1 h and 180°C for 1 h, respectively, showed low resistivities of 10^{-4} ~ 10^{-5} Ωcm and good adhesive strength of 1~5 Mpa. Soldering properties of those Ag thick films with curing temperatures at solder of 62Sn/36Pb/3Ag were also investigated.

Key words Ag paste, solderability, resistivity, adhesive strength, low temperature curing

1. 서 론

후막 공정으로서 스크린 인쇄 기술은 회로를 만들 수 있는 가장 경제적이고, 안정적인 기술로 발전되어왔다. 이러한 발전에 의해 부품의 세라믹 후막화는 크게 발전하였고, 부품의 크기 또한 칩 등의 형태로 감소하여, 후막 기술은 오늘날 경박단소(輕薄短小)의 밑거름이 되었다. 또한 부품의 종류와 소자의 재료가 다양해지면서; 이에 맞는 전극재로서 Ag 페이스트의 종류 또한 많아졌다. Ag 페이스트를 크게 인쇄 후 후막화 하기 위한 열처리 온도의 높고 낮음에 따라 고온 소부형과 저온 소부형으로 분류할 수 있다. 고온 소부형은 Ag 분말과의 인쇄성을 부여하는 고분자 수지와 소부한 후에 강한 접착력을 부여하는 유리질 분말 등으로 구성되어있다. 이것은 고온 소부 공정중에 인쇄성을 위해 존재하였던 고분자가 모두 태워져 없어진 후, 무기물만 남는 기구로 강한 결합력과 금속분말의 소결로 우수한 전기전도도를 가진다. 그러나,

이 고온 소부형의 경우도 무기물의 양이 많으면 전도성이 저하된다. 반면에 저온 소부형 (또는 경화형)은 접착과 인쇄성을 부여하는 고분자수지와 Ag 분말로 구성되어진다. 고온 소부형과의 차이점은 금속분말과 기판과의 접착은 고분자가 담당하고, 또한 금속분말의 소결현상 없이 point contact에 의해 전기전도도가 결정되는 점이다. 최근 페이스트 개발 업체에서 고온 소부형 페이스트는 가장 일반적으로 사용되어지는 전극재료로 세라믹 콘덴서, 배리스터, NTC(Negative Temperature Coefficient) 소자, PTC(Positive Temperature Coefficient)소자, 듀플렉서 필터, MLCC(Multilayer Chip Capacitor), 칩 인덕터 등의 LTCC(Low Temperature Ceramic Co-firing)부품의 내외부 전극에 주로 사용되어진다. 이들 부품의 경우 소성이 소재간의 열팽창율과 인쇄두께, 젖음성, 금속분말의 소결 조직, solderability등이 주로 고려된다. 또한, 저온경화형의 페이스트는 고온으로 온도를 올릴 수 없는 소자의 경우에 주로 사용되어 PCB(Printed Circuit Board)기판의 관통 구멍, LED(Light Emitting Diode), polymer 사용 소자, 분극이 완료된 상태의 PZT(Lead Zirconium

[†]E-Mail : jspark@keti.re.kr

Titanate)계 소자 등에 주로 사용되어진다. 또한 최근에 막형 디스플레이 소자인 무기 EL(Electro Luminescence), touch panel 그리고, 간단한 MEMS(Micro Electro Mechanical System) 소자의 패키징 등에 사용되고 있다. 그러나 저온 경화형 페이스트의 경우 고온 소부형과 유사한 수준의 전기적 특성 및 접착력의 확보뿐만 아니라 실장이 요구되는 solderability의 확보가 중요한 문제로 대두된다. 실장 가능한 solderability의 확보를 통해 생산설비의 감소 및 고분자와 세라믹의 이중 집합소자 등의 이점을 갖게 된다. 본 연구에서는 이상과 같은 다양한 용도로 적용하기 위한 저온 경화형 Ag 페이스트와 후막의 제조 및 이에 대한 전기적 특성, solderability 특성 그리고 접착력 등의 물성평가를 수행하였다.

2. 실험 방법

저온 경화형 Ag 페이스트 제조시 binder로는 epoxy, acryl, polyester등이 주로 사용되고 있으며, 본 연구에서는 우수한 접착력과 흐름성을 갖는 epoxy resin을 주로 사용하였다. Epoxy는 Shell사의 Epikote 828, 1001과 여러 가지 resin을 실험하였고, 그에 맞는 Amine계 경화제인 Diethylene triamine(이하 DETA)과 Imidazole, Melamine, Diamino diphenyl sulfone(이하 DDS)등이 함께 사용되었다. 희석제로는 반응성 희석제인 Butyl glycidyl ether등과 비 반응성 희석제인 Bibutyl phthalate와 Carbitol acetate등이 함께 사용되었다. Silver powder는 2~4 μm의 flake가 사용되었고, Ag 함량 75%의 페이스트를 제조하였다. 또한 상온에서의 초기 점도의 두 배가 되는 시간인 pot life를 연장시키기 위해, 이들 경화제의 반응기를 화학적으로 억제하여 경화가 쉽게 일어나는 것을 막고 안정화시켰다. 페이스트의 제조는 주로 rod mill과 3-roll mill이 이용되었고, 분산 시 마찰열에 의한 온도 상승을 막기 위해 rod mill과 3-roll mill 공정 시 roll의 회전 속도를 낮게 하고, 공정을 여러 번 나누어 수행하였다. 페이스트의 점도는 cone 및 plate type의

Table 1. The components of fabricated Ag pastes.

Sample	A	B	C	D
Component				
Epikote 828	40 g	30 g	10 g	50 g
Epikote 1001 +반응성희석제	10 g	20 g	40 g	-
Solvent (BCA: Butyl Carbitol Acetate, etc)	75 g	75 g	75 g	75 g
Curing agent	5 g	5 g	4 g	5 g
Curing assistant	1.5 g	1.5 g	1 g	1.5 g
Additive	1 g	1 g	1 g	1 g
Silver powder	400 g	400 g	390 g	400 g

Haake Rhotovisco RV-20으로 M-5, Probe 2-1(지름 2 cm, 각도 1°) 및 Probe 5-1(지름 5 cm, 각도 1°)을 사용하여 측정하였다. 또한 제조된 페이스트의 열적 특성은 일반적인 열분석 장치를 통해 분석되었다. Fig. 1은 Ag 페이스트 제조 공정 순서를 나타낸 공정도이다. 측정시편은 test pattern이 인쇄되어진 #325의 stainless mesh를 이용하여, 98% 알루미늄 기판에 A, B, C 그리고 D 4종의 Ag 페이스트를 screen printing 하였다. 제조된 각각의 Ag 페이스트의 조성은 Table 1에 나타내었으며, Ag 페이스트 제조시 Epoxy 분자량에 따른 거동과 반응성 희석제에 대한 거동을 확인하려고 하였다. 건조 및 경화는 조건별로 convection dry oven을 이용하였다. 경화가 끝난 각 시편은 정반 상에 게이지 팁이 있는 형태의 두께 측정기(Mitutoyo Corp. Japan model IDF-150)를 사용하여 후막의 두께를 측정하였다. 4-point probe를 이용하여 표면저항을 측정하였다. Solderability test는 전형적인 IEC 68-2-54, "Basic environmental testing pro-cedures, Part 2 : Solderability testing by the wetting balance method" 규격을 수행할 수 있는 robotic process systems사의 solder tester를 사용하여 시행하였다. 보고된 자료를 참고하여 62Sn/36Pb/2Ag의 solder에서 200도°C 3초간 dipping하여 각각의 샘플은 테스트되었다.^{1,2)} Quad Group사에서 제조된 막의 수직방향으로의 접착력을 측정하기 위한 pull tester(SEBASTIAN FIVE-A) 장비를 이용하여 각 시편에 대한 접착력 시험이 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Epoxy binder의 특성

사용된 binder인 Epoxy는 1개 이상의 Epoxide를 포함하는 것으로, Amine등의 활성수소 등에 의한 이의 교환, 축합반응에 의해 망상구조로 되어 도막을 형성한다. 또한 epoxy의 특성은 그 경화제에 의해 큰 영향을 미친다. DDS 등에 의한 경화는 190°C의 높은 Tg (glass transition temperature)를 보여, 우수한 내열성을 나타내지만, 열 분해시 부식성 gas에 의해 회로에 나쁜 영향

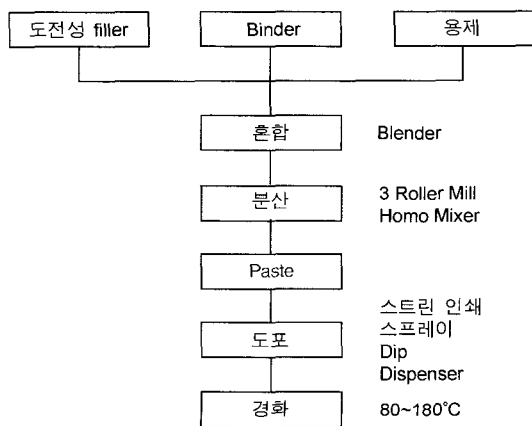


Fig. 1. Flow diagram of fabrication process for Ag pastes and Ag thick films.

을 미친다. Amine에 의한 경화는 빠르고, 경화물 또한 우수한 특성이 있지만 1액형 screen printing용 도료에는 pot life를 확보하기 곤란하였다. 그래서 DETA 경화제를 adduct화시키고, 다시 반응기를 화학적으로 억제하여 경화가 쉽게 일어나는 것을 억제하였다. 이러한 처리로 인하여 경화시간이 길어진 것을 3급 아민과 Imidazole을 이용하여 경화시간을 단축시켰다. Table 1은 각 sample의 조성을 나타낸 것이다. Ag 페이스트 제조시 Epoxy 분자량에 따른 거동과 반응성 희석제에 대한 거동을 확인하려고 하였다. 따라서 상대적으로 점도가 낮은 Epikote 828의 경우 분자량인 377이고, 상대적으로 점도가 높은 Epikote 1001의 경우 분자량이 epikote 828의 2배 이상으로, 반응성 희석제를 사용하여 상호 점도를 맞추었으며, 모든 경우 curing agent와 curing assistant를 각각 첨가하였다. 그리고 이것 이외에, 인쇄에 적합한 rheology를 확보하기 위해 1% 이내의 첨가제를 사용하였다. Binder만을 이용하여 alumina substrate상에서 경화시킨 후, 그 부착 강도는 모두 tape test를 통과하였고, 우수한 도막을 형성하였다. 또한, 1액형 페이스트에 필요한 상온 pot life도 2개월 이상임을 확인하였다.

3.2. 제조된 Ag 페이스트의 특성

Fig. 2은 사용된 binder 시스템의 점도 측정 결과를 나타내었다. 점도는 약 10,500 cps의 값을 나타내었다. 이 그림에서 resin은 전형적인 pseudo plastic behavior를 나타내고 있다. Ag 분말의 양은 전체 페이스트에서 75 ± 1%가 되도록 하였고, 경화제가 없는 상태로 binder와 혼합하였고, 분산제를 투입하였다. 이때의 점도는 80,000

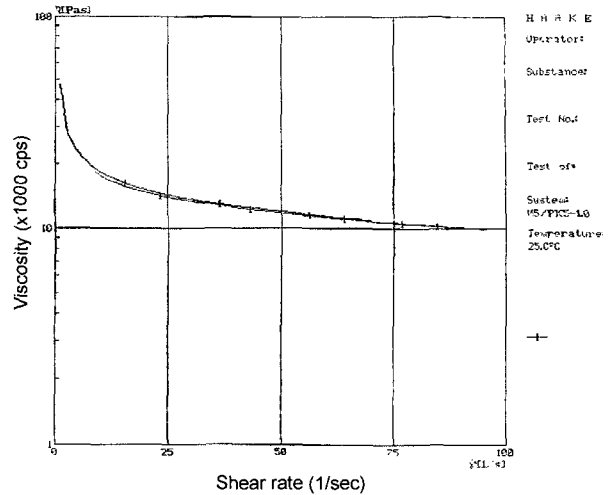


Fig. 2. The rheology of a binder at room temperature.

± 8,000 cps의 값을 나타내었다. 분말을 혼합한 후 페이스트의 rheology는 thixotropic behavior를 나타내었으나, 분산제 투입 후 pseudo plastic behavior를 나타내었다. 이는 분산이 진행될수록 Ag입자 표면을 binder가 둘러싸, 입자간의 interaction이 감소하고, Ag입자를 둘러싸는 수시간의 interaction이 rheology에 영향을 주었고, 분산제는 wetting시간을 감소시키고, 분산되어진 입자표면에서 전하사이의 반발력으로 분산을 안정화시켰다고 판단되어졌다. 그리고 제조되어진 페이스트의 열적 특성을 측정하였다. Fig. 3에서는 sample A, sample B, sample C 및 sample D에 대한 TGA/DSC 열분석 결과가 표현된 것이다. 용매로 사용되어진 butyl carbitol acetate의

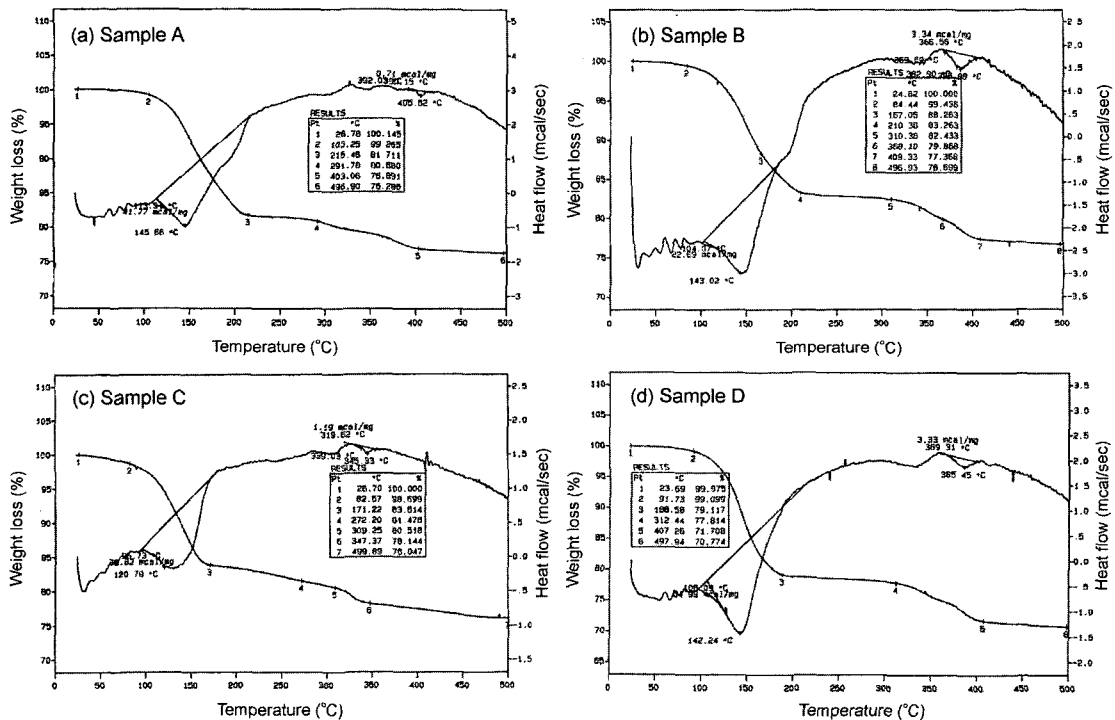


Fig. 3. TGA/DSC analysis data of fabricated Ag pastes.

Table 2. Fabricated Ag thick films using sample A, B, C, and D with curing conditions.

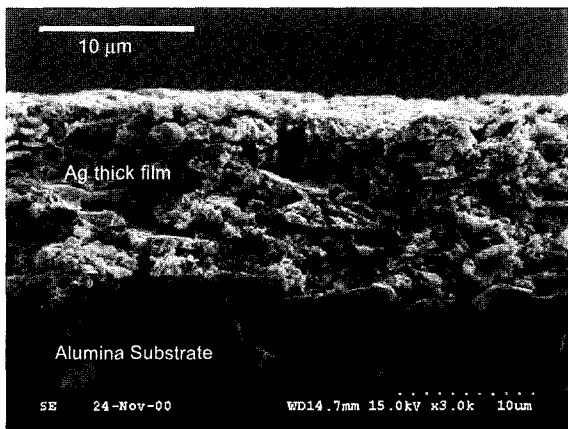
Sample	Temp	100°C	120°C	130°C	150°C	180°C	200°C
A		20 min	20 min	1, 2, 4, 6, and 10 hr	20 min, 1, 2, 4, 6, and 10 hr	20 min, 1, 2, 4, and 6 hr	20 min, 1, 2, and 4 hr
B		20 min	20 min	1, 2, and 4 hr	20 min, 1, 2, and 4 hr	20, 90 min, 2, 4, and 6 hr	20 min, 1, 2, and 4 hr
C		20 min	20 min	1, 2 and 4 hr	20 min, 1, 2, and 4 hr	20, 90 min, 2, 4, and 6 hr	20 min, 1, 2, and 4 hr
D		20 min	20 min	-	20 min	20 min	20 min

모든 용매는 증발되었으며, 일부 binder의 분해도 수반되는 것으로 분석된다. Fig. 3의 모든 열분석 결과로부터 약 400°C 이상이 되면 Ag 분말 이외의 함유되어 있던 모든 유기물의 분해가 이루어지는 것으로 생각된다. 사용된 Ag 페이스트 및 열처리 조건에 따른 Ag 후막 시편은 Table 2와 같다. 사용된 Ag 페이스트는 4종이었다. 열처리 온도는 100°C에서 200°C 범위로 하였으며, 130°C, 150°C, 그리고 180°C에서는 다양한 경화 시간에 따른 약 50개 이상의 시편들이 준비되었다. 제조된 시편들은 평가를 통해 Ag 후막의 특성이 분석되어 궁극적으로 경화 온도와 경화 시간에 알맞은 적정 공정 조

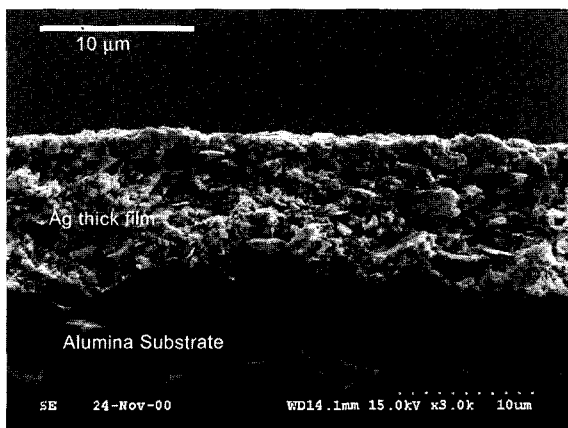
건을 찾게 되었다.

3.3. Ag 후막의 특성

Oven에서 용이하게 curing 될 수 있는 온도 조건에 근접한 대표적인 curing 온도에 따른 후막 미세 구조 변화를 SEM을 이용하여 관찰하였다. 대표적으로 sample A에서의 경화 온도에 따른 Ag 후막 미세구조는 Fig. 4으로 나타내었다. Fig. 4(a)의 경우 130°C/60min의 경우 Ag 후막의 두께는 약 15 μm이었으며, Fig. 4(b)의 경우 200°C/60min의 경우 Ag 후막의 두께는 약 10 μm으로, 경화 온도의 상승으로 후막의 두께는 얇아지는 것으로 관찰되었다. 이는 사용 solvent의 휘발이 진행되고, resin의 축합밀도의 상승과 열분해에 기인된 것으로 생각되었다. 본 연구에서는 Ag 페이스트로부터 제조된 Ag 후막에 대해서, 사용할 수 있는 특성의 목표치로 비저항의 경우 $10^{-3}\Omega\text{cm}$ 이하, 슬더링 특성의 경우 melting 62Sn/36Pb/2Ag soldrer에서 200도 3초간 dipping 후에도 Ag 후막의 형태를 유지하여야 하며, 접착력의 경우 10 kgf/cm² 이상 등을 목표로 하였다. 따라서, 제조된 Ag 후막이 그 목표치에 대해서 어떠한 특성을 나타내는지 조사되었다. Fig. 5에 4종의 Ag 페이스트를 이용하여 후막 인쇄 후 100°C에서 200°C 범위의 온도에서 공히 20분간 경화(curing)된 후의 비저항 측정 결과가 표현되었다. 모든 경우 비저항 값이 $10^{-4}\sim 10^{-5}\Omega\text{cm}$ 범위의 값으로 측정되었으며, Sample A와 B의 경우 전 경화 온도 범위 내에서 큰 변화 없이 매우 안정적인 값을 갖는 것이 확인되었다. Sample C의 경우 100°C에서 20 min 경화한 경우 다른 경우에 비해 상대적으로 높은 비저항 값으로 측정되었으나, 120°C에서 20 min 이상으로 경화 온도를 증가시킴에 따라 비저항이 현저하게 감소되는 것이 확인되었다. Sample B의 경우는 100°C에서 20 min에서 150°C에서 20 min으로 경화 온도가 증가됨에 따라 비저항이 증가되었으며, 이후 경화온도가 200°C에서 20 min으로 감소됨에 따라 감소됨이 확인되었다. Fig. 5의 (b)는 그림 (a)와 같은 비저항을 갖는 시편에 대해 약 2개월이 경과된 후 비저항의 시효특성을 확인하기 위해서 재측정 실험을 행한 결과가 표현된 것이다. 1차 측정된 경우와 같이 모든 경우 비저항 값이 $10^{-4}\sim 10^{-5}\Omega\text{cm}$ 범위의 값으로 측정되었다. 이 값은 같은 고온용 Ag 페이스트의 경우



(a) cured at 130°C/60min



(b) cured at 200°C/60min

Fig. 4. FESEM images of fabricated Ag thick films using Sample A cured at 130°C and 200°C for 60 min.

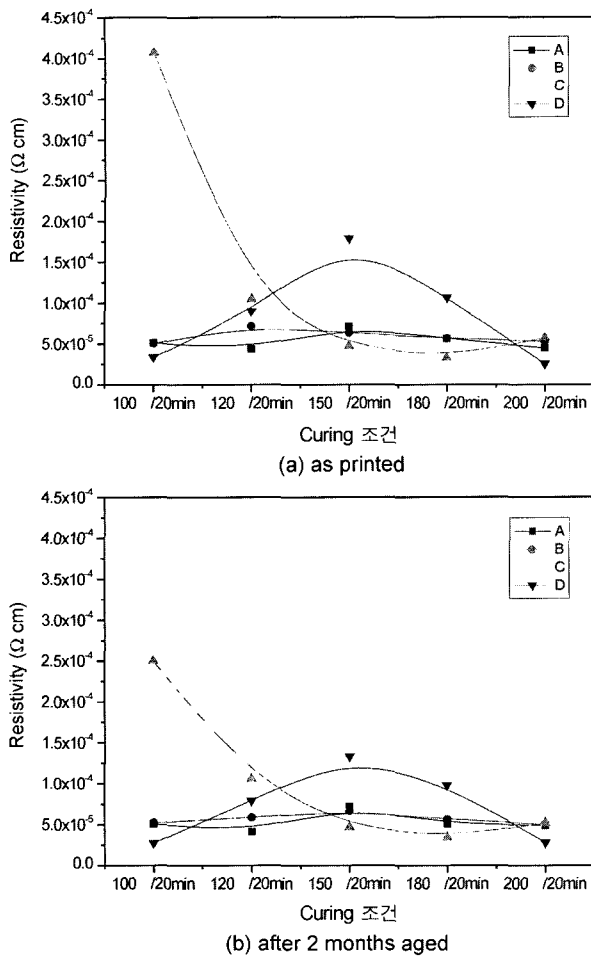


Fig. 5. Resistivity and aging property of Ag thick films.

보다 약 10배 정도 크게 측정되었다.³⁾ 2개월 정도의 시간변화에 의한 물성의 큰 변화나 열화는 없는 것으로 확인되었다. Fig. 5의 (a)와 (b)에서 Sample D Ag 페이스트에 의해 제조된 후막의 경우 150°C/20min 열처리 된

시편에서 비저항이 다소 증가하는 것은 다른 Ag 페이스트와 달리 Epikote1001과 반응 희석제가 포함되어 있지 않은 경우이기 때문에 페이스트내에서의 Ag분말의 분포가 분균일하게 되어 발생된 것으로 생각되며, 이에 대한 구체적인 이유는 추가 분석을 통해 확인해야 할 것으로 생각되었다. 제조된 시편 중 일부의 후막 시편에 대한 solderability test가 수행되었다. 준비된 시편을 62Sn/36Pb/2Ag solder에 200°C에서 3초 조건으로 solderability 테스트 후 광학현미경 관찰을 통해 soldering여부가 확인되었다. Fig. 6 및 7에서 보는 바와 같이 A와 B 페이스트의 경우에서 soldering 가능한 조건이 확인되었다. 어렵게 보이는 부분이 soldering이 되는 부분이며, 밝게 보이는 부분은 soldering이 되지 않는 부분이었다. 결국 어두운 부분이 많을수록 soldering이 잘 되는 시편으로 볼 수 있다. 부분적인 홀은 인쇄 시 void 등 기공이 표출되어서 이러한 부분을 발생시킨 것으로 사료된다. Epoxy 자체는 흐름성의 다소 문제가 있기 때문에 이에 대한 추가적인 보완 연구가 필요하다. Sample A의 경우 150°C에서 6시간 및 150°C에서 10시간 경화된 시편, 그리고 180°C에서 1시간, 2시간, 4시간 경화된 시편에서 soldering이 이루어지는 것이 확인되었다. Sample B의 경우 150°C에서 1시간, 2시간 및 4시간 경화된 시편, 그리고 180°C에서 1시간 경화된 시편에서 soldering이 이루어지는 것이 확인되었다. Soldering이 가능한 샘플들의 접착력 테스트 결과 1~5 Mpa 내의 우수한 접착력을 나타내는 것으로 확인되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 저온 경화형 Ag 페이스트와 이를 이용한 Ag 후막의 제조 및 이에 대한 전기적 특성, solderability 특성 그리고 접착력 등의 물성평가를 수행하였다.

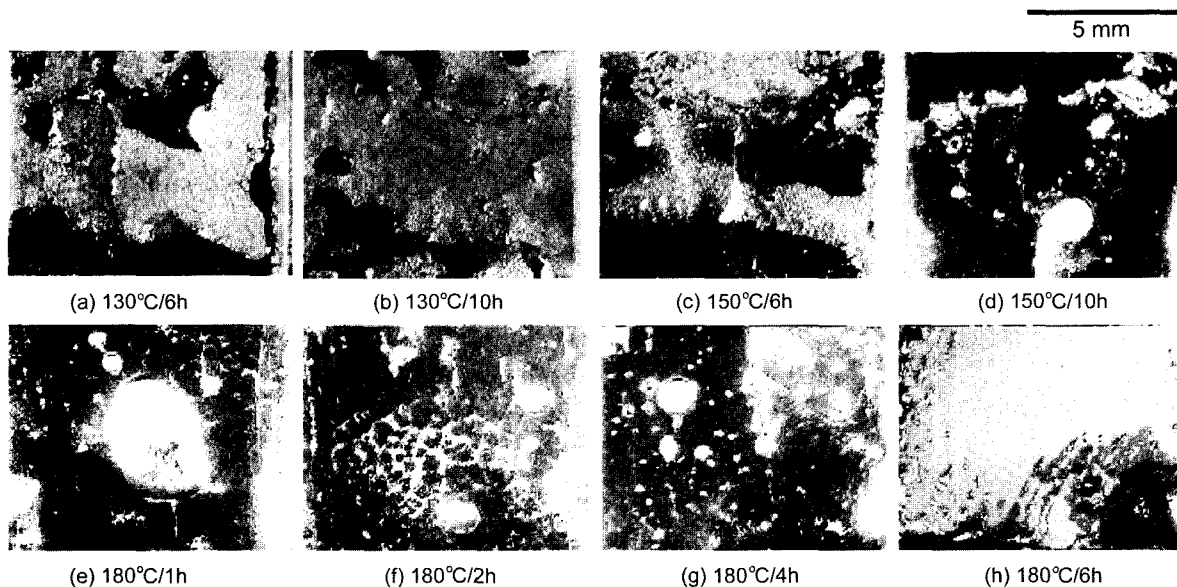


Fig. 6. The optical photograph after solderability test with curing conditions for Sample A.

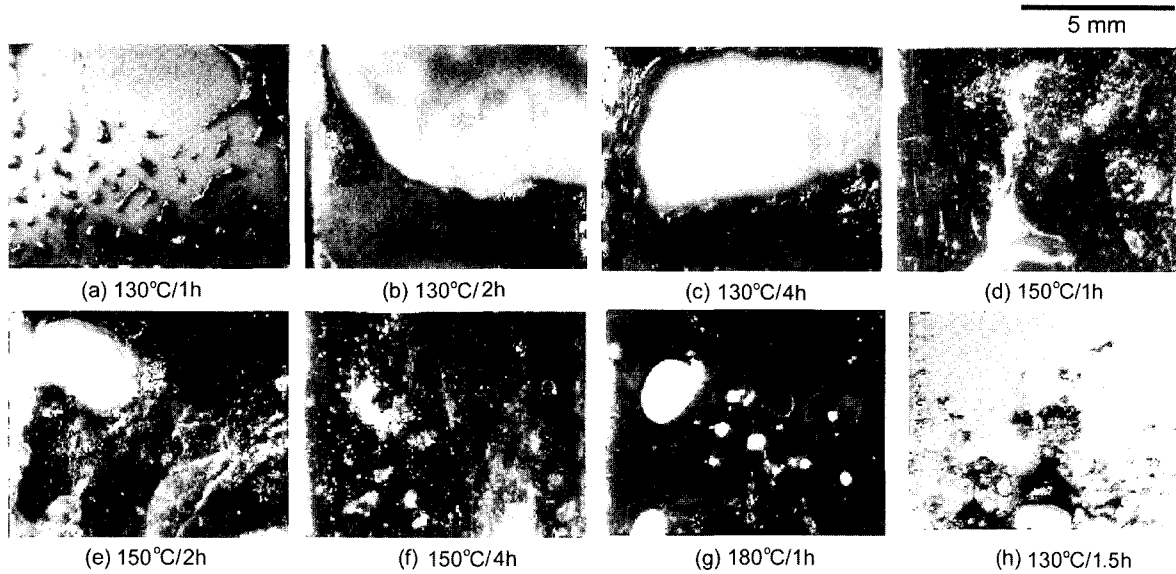


Fig. 7. The optical photograph after solderability test with curing conditions for Sample B.

제조된 Ag 후막의 비저항은 1차 측정시 10^{-4} ~ 10^{-5} Ω cm 이었으며, 2개월간의 aging을 수행한 후 재 측정결과 약간의 감소가 이루어진 것으로 측정되었으나, 특성의 열화는 확인되지 않았다. 제조된 Ag 후막의 solderability test 결과 Epikote 828 : Epikote1001+반응희석제 : Solvent : curing agent : curing assistant : additive : Ag 분말의 비가 40 g : 10 g : 75 g : 5 g : 15 g : 1 g : 400 g인 Sample A의 경우 150°C, 6시간 이상 그리고 180°C에서 1시간 이상, 그 비가 각각 30 g : 20 g : 75 g : 5 g : 15 g : 1 g : 400 g인 Sample B의 경우 150°C에서 1시간 이상, 180°C에서 1시간 경화된 시편에서 62Sn/36Pb/2Ag에 soldering 되는 것이 확인되었다. 그러므로 저온 경화형 페이스트의 문제점의 하나로 지적되었던 soldering 여부에 대한 애로점이 해결되었다. Soldering이 가능한 Ag 후막 샘플들의 접착력 테스트 결과 1~5 Mpa 내의 접착력을 나타내는 것으로 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청의 산학연 공동기술개발 컨소시엄사업의 지원과 일부 산업자원부의 전자부품기반기술개발사업에 의해서 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. R. J. Klein Wassink, "Soldering in Electronics", 2nd edition, pp. 300-314, Electrochemical Publications Limited, Bristol, England, (1989).
2. IEC 68-2-54, "Basic environmental testing procedures, Part 2 : Solderability testing by the wetting balance method" (1985).
3. P. J. Holmes and R. G. Loasby, "Handbook of Thick Film Technology", Chapter 1, Electrochemical Publications Limited, 106 (1976).