

## 나노입자를 첨가한 전극용 무연 silver 페이스트의 제조

박성현 · 박근주 · 장우양\* · 이종국†

조선대학교 신소재공학과

\*조선대학교 금속재료공학과

## Preparation of Lead-free Silver Paste with Nanoparticles for Electrode

Sung Hyun Park, Keun Ju Park, Woo Yang Jang\*, Jong Kook Lee†

Department of Advanced Materials Engineering, Chosun University, Gwangju, Korea

\*Department of Metallurgical Materials Engineering, Chosun University, Gwangju, Korea

**Abstract** Silver paste with low sintered temperature has been developed in order to apply electronic parts, such as bus electrode, address electrode in PDP (Plasma Display Panel) with large screen area. In this study, nano-sized silver particles with 10-30 nm were synthesized from silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ) solution by chemical reduction method and silver paste with low sintered temperature was prepared by mixing silver nanoparticles, conventional silver powder with the particle size 1.6  $\mu\text{m}$  and Pb-free frit. Conductive thick film from silver paste was fabricated by screen printing on alumina substrate. After firing at 540°C, the cross section and surface morphology of the thick films were analyzed by FE-SEM. Also, the sheet resistivity of the fired thick films was measured using the four-point technique.

(Received July 17, 2006; accepted July 29, 2006)

**Key words:** Silver paste, Nanoparticles, Lead-free, Low temperature sintering, Thick film

### 1. 서 론

전자산업의 급속한 발전에 따라서 각종 디바이스의 소형화 또는 복합화에 대한 요구가 증대되고 있다. 이 중 IC 패키지, 컴퓨터, 디스플레이 등에 있어서 핵심기술인 후막기술은 후막의 두께를 최소화시킴으로써 대 면적에 적용할 수 있다[1].

또한, 각종 디바이스의 전극재료로 사용 중인 전도성 페이스트의 경우, 나노크기의 금속분말을 사용할 경우 입자 표면적을 극대화함으로써 높은 활성을 유도하고, 이에 따라 저온 소성이 가능해져 세라믹 기판 뿐만 아니라 고분자 기판에도 적용이 가능한 기술이 개발되고 있다[2,3].

특히 대 면적 PDP(Plasma Display Panel)를 제조할 경우 고온 열처리 시 기판의 대 면적으로 인해 열응력이 발생하고, 내부저항이 급격히 증가하여 불량확률을 증가시키기 때문에 생산성과 효율성이 떨어지게 되는데, 이를 해결하기 위해서는 PDP 열처리 온도를 감소시켜야만 된다. PDP의 열처리 온도

를 감소시키기 위해서는 PDP에 적용되는 모든 소재의 저온소성이 가능해야만 되는데, 이에 따라 저온 소성용 격벽 유전체, 형광체, 전극 등의 개발이 다양하게 진행되고 있다.

그 중에서도 플라즈마 디스플레이 표시 소자(PDP)의 내부전극용 버스 전극 및 어드레스 전극으로 사용되고 있는 silver 페이스트의 경우에도 저온 소성 기판에 대비하여 낮은 온도에서 소성되는 페이스트의 제조가 필수적일 뿐만 아니라 환경문제와 관련하여 납을 함유하지 않는 전극재의 개발이 동시에 이루어져야만 한다.

현재 환경유해성 물질로 그 규제가 엄격해지고 있는 PbO를 포함하고 있지 않고, 전자부품에 유해한 알칼리 금속이온을 포함하지 않는 새로운 조성의 무연, 무 알칼리 frit가 PDP를 포함해 많은 전극용 silver 페이스트에 적용시키기 위해 개발이 진행되고 있다[4]. 아울러 현재 사용되는 silver 전극은 전면 인쇄 및 현상 공정에 의하여 제조되기 때문에, 대형화 추세에 따른 재료의 낭비 및 전극 형상의 정도

†E-mail : jklee@chosun.ac.kr

가 떨어지는 문제점이 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위해서 최근 나노 크기의 분말을 사용하여 저온 소성의 도전성 페이스트를 인쇄하여 유리 기판과의 접착력을 향상시키고 내부 저항을 줄이려는 많은 연구가 진행 중이며, 이러한 나노 silver 분말 활용 저온 소성형 페이스트가 개발될 경우 기존 각종 디바이스의 생산성이 향상될 뿐만 아니라 경제성 및 대면적 PDP 생산에 획기적으로 기여할 것으로 예상된다[5].

본 연구에서는 현재 550°C에서 소성하여 전극용으로 사용되고 있는 silver 페이스트보다 낮은 540°C의 저온 소성용 전극으로 활용하기 위하여 전극용 silver 페이스트 제조 시 표면에너지가 높은 나노 silver 입자를 첨가하여 소성온도를 낮추고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 Silver 입자 제조

본 실험에서는 silver 나노입자를 합성하기 위한 출발 원료로 질산은(silver nitrate,  $\text{AgNO}_3$ )을 사용하였고, 환원제로는 보론 나트륨 수소화물(borohydride,  $\text{NaBH}_4$ )과 하이드라진(Hydrazine,  $\text{N}_2\text{H}_4$ )을 사용하였다. 반응 조건에 대한 변수로는  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ 의 두 종류의 환원제를 사용하였고, silver 콜로이드 입자 크기의 제어 및 수용액 내 안정성을 향상시키기 위하여 분산제로 tri-sodium citrate dihydrate( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ )를 사용하였다[6-9]. 무연의 silver 페이스트를 제조하기 위해 silver 입자는 액상환원법으로 제조하였다. 우선  $\text{AgNO}_3$ 를 증류수에 30분간 교반시켜 완전히 녹인 다음, 분산안정제인 tri-sodium citrate를  $\text{AgNO}_3$ /tri-sodium citrate의 몰비가 0.5가 되도록 첨가하고 2시간 동안 교반하여 충분히 혼합하였다.

$\text{AgNO}_3$ 와 분산안정제의 혼합수용액 2 L에 환원제인 보론 나트륨 수소화물을 5 ml 첨가하여 환원반응을 유도하고, 이 반응에 의해 silver 나노입자가 형성되도록 하였다. 또한, 같은 방법으로  $\text{AgNO}_3$ /tri-sodium citrate의 몰 비가 0.5가 되도록 첨가하고 혼합수용액 2 L에 환원제인 하이드라진을 5 ml 첨가하여 환원반응을 유도하였다. 이렇게 각각 합성된 silver 콜로이드는 세척 및 건조하여 결정상은

X선 회절분석을 통하여 확인하였으며, silver 입자의 모양, 크기 및 분포상태는 FE-SEM으로 관찰하였고, 얻어진 분말은 저온 소성 silver 페이스트를 제조하기 위한 도전성 filler로 이용하였다.

### 2.2 무연 silver 페이스트 제조

우선 도전성 페이스트는 세 종류의 재료로 구성되는데 먼저, 도전성 filler, 유리분말인 frit, 용체인 vehicle 등으로 구성된다. 용체인 vehicle은 도전 filler와 유리분말 frit이 잘 혼합 분산되어 도장 작업성을 좋게 하기 위해 사용되고 유리분말 frit은 도전 filler를 기재에 고착시키기 위한 것으로 일정온도 이상에서 용융하는 유리분말 frit이 사용된다[10-12].

본 연구에서는 무연의 저온 소성 silver 페이스트를 제조하기 위해  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ 의 두 종류의 환원제를 이용하여 합성된 silver 입자를 1.6  $\mu\text{m}$  크기를 갖는 상용의 silver 분말과 각각 혼합하여 도전성 filler를 제조하였다. 아울러 본 연구에서는 환경적으로 매우 유해한 PbO 대신 유해성이 비교적 적은 Pb-free 유리분말 Frit( $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 계)을 사용하였고, 용체인 vehicle은 상용의 용체를 사용하였다.

도전성 filler를 제조하기 위해  $\text{NaBH}_4$  환원제를 사용하여 얻어진 silver 콜로이드를 건조하여 얻어진 분말(10 wt%)과 1.6  $\mu\text{m}$  크기를 갖는 상용의 silver 분말(60 wt%)을 혼합하였다. 그 다음, Pb-free 유리분말 frit과 용체인 vehicle은 각각 3 wt%, 27 wt%의 조성비로 만들어진 무연의 silver 페이스트를 제조하였다(이하 A paste라 칭함). 같은 방법으로  $\text{N}_2\text{H}_4$ 의 환원제를 사용하여 합성된 silver 콜로이드를 건조하여 얻어진 분말(10 wt%)을 위와 같은 조성비로 무연의 silver 페이스트를 제조 하였다(이하 B paste라 칭함).

이렇게 제조된 페이스트는 페이스트 믹서로 1차 혼합한 후 3 roll 믹서를 사용하여 균일하게 혼합한 후 마지막으로 페이스트 믹서로 2차 혼합하였다. 이후 ST#400(두께 약 10  $\mu\text{m}$ ) 마스크로 알루미늄 기판에 스크린 인쇄한 후 120°C에서 20분 건조한 뒤 540°C에서 15분간 열처리를 하였다. 이렇게 얻어진 후막 필름을 FE-SEM을 사용하여 후막 필름의 단면과 표면을 관찰하였고, 비저항을 측정하였다.

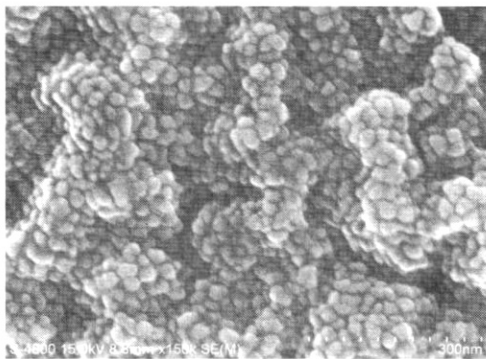
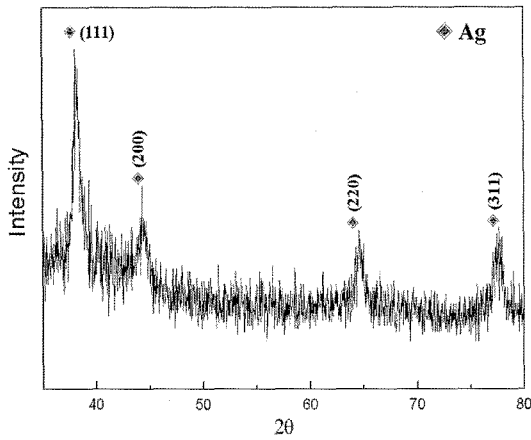


Fig. 1. XRD pattern and FE-SEM micrograph of nano-sized colloidal silver particles prepared from reducing agent of  $\text{NaBH}_4$  (A paste).

나노분말의 소결조제 영향을 비교하기 위하여 나노분말을 첨가하지 않은 상용 silver 분말만을 가지고 같은 방법으로 페이스트를 제조하였으며, 이때의 소성온도는 기존 PDP silver 페이스트의 소성온도인  $550^\circ\text{C}$ 로 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은  $\text{NaBH}_4$  환원제를 사용하여 제조된 silver 분말의 X선 회절 분석결과이다. 회절각  $35\text{-}80^\circ$  범위에서 분말은 silver 고유의 동일한 결정피크를 나타내었으며, 각 피크의 면 지수는(111), (200), (220), (311)로서 FCC 구조임을 확인할 수 있었다.  $\text{NaBH}_4$  환원제로 합성된 silver 입자의 형상을 FE-SEM으로 관찰한 결과(Fig. 1), 합성된 silver 입자는 대체로 구형의 형상과 고른 입도 분포를 가지고 있었으며, 약간의 응집을 형성하고 있었다. 확대한

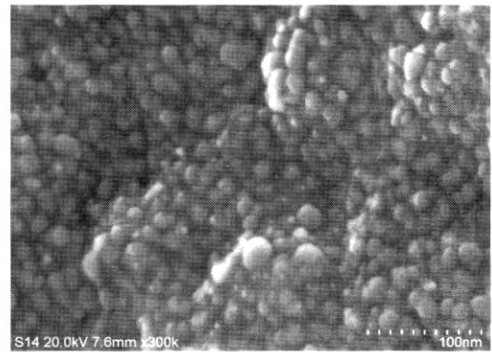
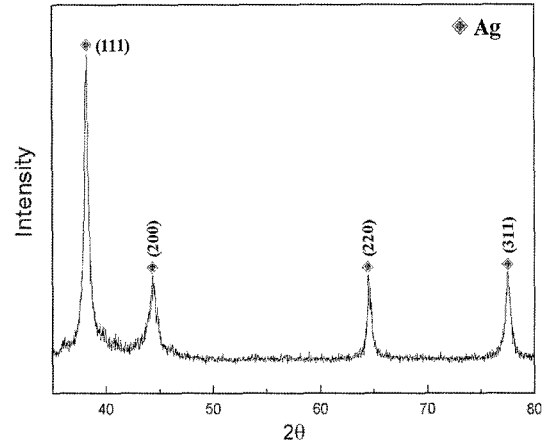


Fig. 2. XRD pattern and FE-SEM micrograph of nano-sized colloidal silver particles prepared from reducing agent of  $\text{N}_2\text{H}_4$  (B paste).

사진에서 보면 silver 입자가 약 20-30 nm 크기로 형성되어 있고, 구형에 가까운 입자들이 비교적 양호하게 분산되어 있었다.

Fig. 2는  $\text{N}_2\text{H}_4$ 의 환원제를 사용하여 합성된 silver 콜로이드를 X선 회절 분석기를 사용하여 분석한 결과를 나타내었다.  $\text{NaBH}_4$  환원제를 사용했을 때와 같은 silver 고유의 동일한 결정 피크가 나타남을 알 수 있었다. 그러나 피크의 결정성은  $\text{NaBH}_4$  환원제를 사용했을 때 보다  $\text{N}_2\text{H}_4$ 의 환원제를 사용했을 때가 더 좋다는 것을 알 수 있었다.  $\text{N}_2\text{H}_4$ 의 환원제를 사용한 silver 입자를 FE-SEM으로 관찰한 결과(Fig. 2), 환원된 입자는 대체로 구형의 형상을 이루고 있었고 고른 입도 분포를 가지고 있었으며, 약 10-30 nm로 작게 형성되었다. 두 환원제를 사용했을 때 모두 고른 입도분포를 갖는 silver 나노입자를 얻을 수 있었으나  $\text{NaBH}_4$  환원제를 사용했을 때 보다 더 작은 크기의 silver 입자를

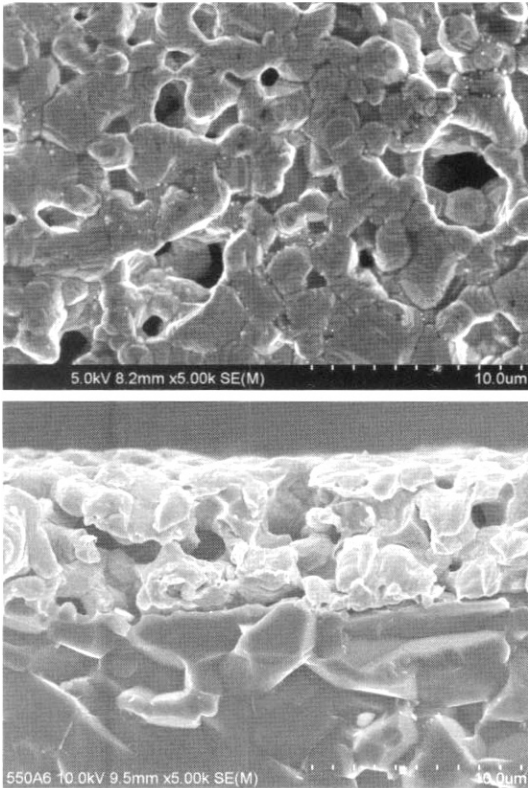


Fig. 3. FE-SEM micrographs of commercial silver powder films fried at 550°C.

얻을 수 있었다.

Fig. 3에는 상용의 silver 분말(입자크기 평균 1.6 μm) 만을 사용하여 조성비가 각각 silver 70 wt%, 무연 frit 3 wt%, vehicle 27 wt%인 페이스트를 제조하여 상용의 알루미늄 기판에 ST(#400) 마스크로 스크린 프린팅 한 후 550°C에서 15분간 소성하여 얻어진 후막의 단면과 표면을 FE-SEM을 통하여 관찰한 결과를 나타내었다. 표면의 형상을 보면 열처리 후 약 2-4 μm 정도로 silver 입자의 성장이 일어났고, 치밀화가 또한 진행되었음을 알 수 있었다. 또한 표면에 많은 기공이 관찰이 되었으나 성장된 입자들 간은 서로 연결 되어 있었다. 이때 후막의 두께는 약 7 μm이었고, 비저항 값은 66 μΩ cm로 측정되었다.

Fig. 4는 상용 분말에  $N_2H_4$ 로 제조된 10-30 nm 크기를 갖는 나노분말을 10 wt% 첨가한 B paste를 사용하여 540°C에서 15분간 소성하여 얻어진 후막의 미세조직 사진이다. 후막의 표면에서는 열처리

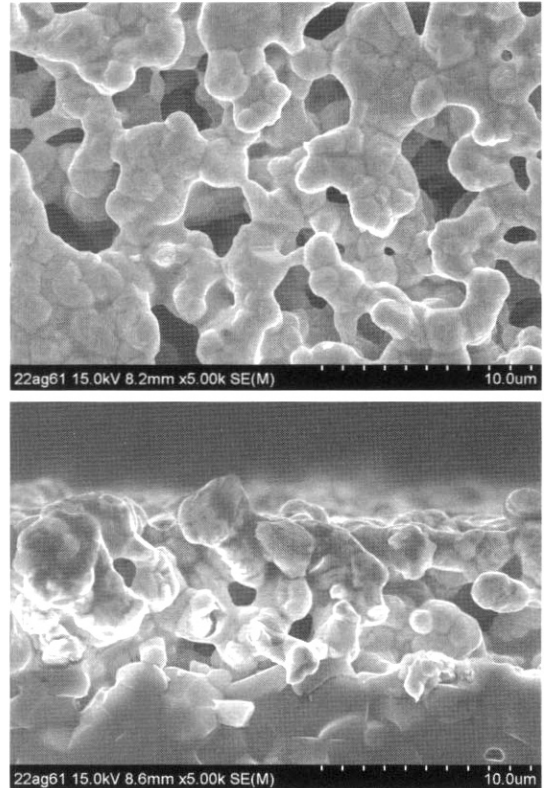


Fig. 4. FE-SEM micrographs of B paste silver films fried at 540°C.

진행 후 약 1.5-3.0 μm 크기의 silver 입자들을 관찰 할 수 있었다. 이는 첨가된 나노분말이 성장했기 때문이다. 하지만 많은 기공 또한 관찰 되었는데 그 결과 성장된 입자들 사이의 상당 부분이 연결되지 못하였다. 그리고 이때의 후막의 두께는 약 7 μm이었고, 비저항 값은 80 μΩ cm로 측정되었다.

Fig. 5는 상용분말 중에  $NaBH_4$ 로 제조된 20-30 nm 크기를 갖는 나노분말을 10 wt% 첨가한 A paste를 사용하여 540°C에서 15분간 소성하여 얻어진 후막의 미세조직 사진이다. 열처리된 후막의 표면에서 약 1.5-3.8 μm 크기의 silver 입자들이 성장하는 것을 관찰 되는데, 이로부터 첨가된 나노분말이 입성장을 이루면서 동시에 치밀화에 기여하는 것으로 판단된다. 그 결과 표면에서 기공은 관찰 되었지만 입자들 간의 대부분이 연결되어 있다는 것을 알 수 있었다. 이때의 후막의 두께는 약 5 μm 정도였고, 비저항 값은 52 μΩ cm로 측정되었다. 나노분말이 첨가된 A, B paste의 비저항 값은 A paste를 사용

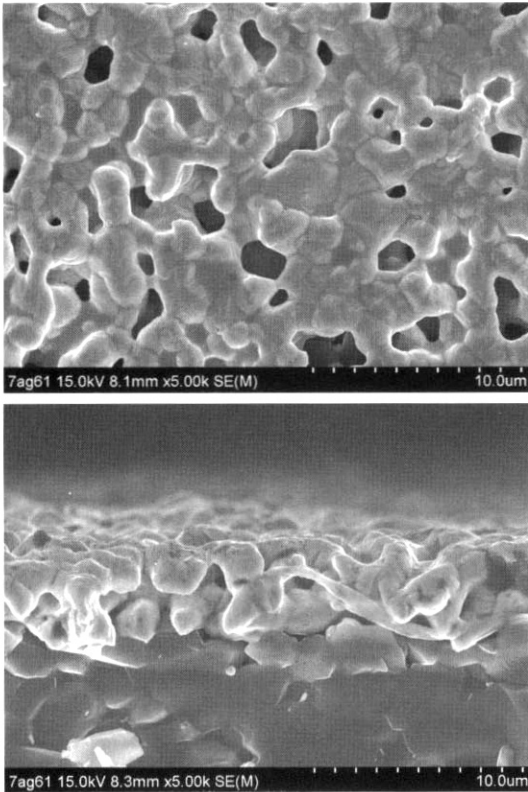


Fig. 5. FE-SEM micrographs of A paste silver films fried at 540°C.

했을 경우  $28 \mu\Omega \text{ cm}$  정도 더 낮았고, 상용의 silver 페이스트보다는  $14 \mu\Omega \text{ cm}$  정도 더 낮았다. 결국, 550°C에서 소성한 상용의 silver 페이스트보다 더 낮은 소성 온도 540°C에서 A paste로 제조된 후막의 비저항 값이 더 좋았다.

결과적으로 서로 다른 성질(입자크기, 결정성, 비표면적, 분산성 등)을 갖는 나노 silver 입자를 소결조제로 사용하여 silver 페이스트를 제조하여 열처리한 결과, 얻어진 후막의 미세구조(입자크기, 기공의 양과 형상, 연결도)가 달리 얻어졌으며, 이로 인하여 전극의 비저항이 큰 차이를 나타내었다. 따라서, 나노입자를 사용한 경우 상용의 페이스트보다 더 낮은 소성온도에서도 더 낮은 비저항 값을 갖는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 계면활성제로 tri-sodium citrate를

사용하여 두 종류의 서로 다른 환원제를 통해 입자 크기가 다른 silver 나노입자를 합성하였다. 합성된 나노입자들은 각각 10-30 nm와 20-30 nm의 크기를 갖는 구형의 입자들로 이루어져 있었으며 대체로 고른 입도분포를 나타내었다. 합성된 서로 다른 크기의 나노입자를 각각 첨가하여 저온 소성이 가능한 무연의 silver 페이스트(A paste, B paste)를 제조한 후, 각각의 페이스트를 스크린 인쇄하여 열처리한 결과, 얻어진 후막의 표면에서 모두 약  $2 \mu\text{m}$  이상 silver 입자가 성장을 하였으나 표면의 기공구조 및 양은 서로 다르게 형성되었다. 그 결과 성장된 입자간의 연결에 영향을 주어 측정된 비저항 값이 약  $30 \mu\Omega/\text{cm}$  정도의 차이를 나타내었다. 이러한 차이는 소결조제로 첨가된 나노분말의 성질이 서로 다르기 때문이었는데, 나노분말 첨가 시 사용된 환원제에 따라 나노분말의 크기, 결정성, 비표면적, 응집도, 분산성 등이 서로 다르게 되어 결과적으로 열처리 과정에서의 소결에 대한 기여도가 다르기 때문이었다. 하지만 본 연구에서 제조한 나노분말 10 wt%가 첨가된 A 페이스트 경우 540°C의 낮은 소성 온도에서도 상용의 페이스트 보다 더 낮은 비저항 값을 갖는 것을 알 수 있었고, 또한 나노 분말을 사용하여 보다 낮은 소성온도에서도 좋은 비저항 값을 갖을 수 있는 페이스트의 제조 기술의 가능성을 확보 할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2005년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음.

#### 참고문헌

1. Manabe et al. : Proceeding of SID, Seattle, **98** (1993) 592.
2. H. Koh, K. Sawada, M. Ohgawara, T. Kuwata, M. AKatsuk and M. Matsuhiro : SID, Dig. Tech. Pater., **19** (1988) 53.
3. R. Morena : J. Non-cryst. Solids., **382** (2000) 263.
4. T. Kamimori, J. Nagai and M. mizuhashi : Sol. Energy Mater., **16** (1987) 27.
5. K. Nagashima, T. Himeda and A. Kanto : J. Mater. Sci., **26** (1991) 247.

6. G. Frens : Nature. **241** (1973) 20.
7. D. V. Leff, P. C. Ohara, J. R. Heath and W. M. Gelbart : J. Phys. Chem., **99** (1995) 7036.
8. Cukovi, V, and Nedeljkovic : J. Langmuir, **9** (1993) 980.
9. J. Creighton, G. Blatchford and M. Albrecht : J. Chem. Soc. Farad. trans. II, **75** (1979) 1790.
10. B. Walton : Radio Electron. Eng., **45**(3) (1975) 139.
11. J. R. Larry, R. M. Rosenberg and R. O. Uhler : IEEE Trans. Components, Hybrids, Manuf. CHMT-3 (1980) 211.
12. R. W. Vest : Ceram. Bull., **65** (1986) 631.