

실버 페이스트의 치밀화 및 비저항에 미치는 소결조제와 프릿의 영향

이종국* · 박성현* · 양권승†

조선대학교 신소재공학과

*BK21 첨단소재부품급형기술인력양성사업단

Effect of Sintering Aid and Glass-Frit on the Densification and Resistivity of Silver Paste

Jong-Kook Lee*, Sung-Hyun Park* and Gwon-Seung Yang†

Department of Advanced Materials Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759 Korea

*BK21 Education Center of Mould Technology for Advanced Materials & Parts,
Chosun University, Gwangju 501-759 Korea

(2008년 4월 16일 접수 : 2008년 5월 15일 채택)

Abstract The effect of sintering aids and glass-frit on the densification and resistivity of silver paste was investigated in an effort to enhance the sintered density and electrical conductivity of the silver electrode. To prepare Pb-free silver paste for use at low sintering temperatures, two commercial silver powders (0.8 μm and 1.6 μm in size) and 5wt.% lab-synthesized nanoparticles (30-50 nm in size) as a sintering aids were mixed with 3 wt.% or 6 wt.% of glass frit (Bi_2O_3 -based) using a solvent and three roll mills. Thick films from the silver paste were prepared by means of screen printing on an alumina substrate followed by sintering at 450°C to 550°C for 15 min. Silver thick films from the paste with bimodal particles showed a high packing density, high densification during sintering and low resistivity compared to films created using monomodal particles. Silver nanoparticles as a sintering aid enhanced the densification of commercial silver powder at a low sintering temperature and induced low resistivity in the silver thick film. The glass frit also enhanced the densification of the films through liquid phase sintering; however, the optimum content of glass frit is necessary to ensure that a dense microstructure and low resistivity are obtained, as excessive glass-frit can provoke low conductivity due to the interconnection of the glass phase with the high resistivity between the silver particles.

Key words silver paste, glass-frit, nanoparticles.

1. 서 론

최근 후막기술은 미세패턴화, 다층화, 대면적화 및 저온 공정화가 요구되고 있는데, 후막기술의 고도화에 따라 전극용 도전성 페이스트에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.¹⁻³⁾ 전극용 도전성 페이스트는 도전성의 filler, 유리분말인 프릿, 용제인 vehicle 등으로 구성되는데, 도전성 filler는 대부분 금속 분말로서 전극의 도전경로를 형성하고, 프릿은 열처리 시 용융되어 도전성 filler의 치밀화를 유도할 뿐만 아니라 기판에 금속 filler를 고착시키는 역할을 한다. 또한 용제인 vehicle은 유기용매로서 도전성 filler와 프릿을 분산시켜 인쇄 작업성을 부여한다.⁴⁻⁶⁾

도전성 filler로 사용되는 금속분말 중에서 실버 분말은 도전성이 양호하고 화학적으로도 안정하므로 신뢰성이 높

은 전자부품산업에 가장 많이 사용되고 있다.⁷⁾ 이 중에서도 PbO계 유리분말을 첨가한 실버 페이스트의 경우, 높은 전기 및 열 전도성을 가지기 때문에 실리콘 태양 전지, 혼성회로 그리고 여러 다양한 전자부품 패키징 분야에서 광범위하게 사용되고 있다.^{8,9)}

페이스트의 주요 성분 중 하나인 프릿은 가격이 저렴하고, 유전성, 절연성, 및 내 화학성이 요구되며,¹⁰⁻¹⁴⁾ 접착 시 고열로 인한 소자와의 반응을 억제하기 위해서 저 용점화가 필수적이다. 또한 피 접착체와의 열응력 발생을 막기 위해서 재료 간 열팽창 계수의 정합도 요구되며, 이외에 피 접착체와의 기밀성 및 화학적 안정성도 필요하다.¹⁵⁾

저온용 실버 페이스트의 경우 그 동안 납이 주성분인 Pb계 프릿이 주로 사용되어 왔는데, 이러한 프릿은 용점이 약 400-500°C로 낮고, 저온 공정이 가능하기 때문에 전자 패키징 분야에서 각광을 받아 왔다. 그러나 향후 환경 유해성 물질에 대한 규제가 심해질 것으로 예상됨

†Corresponding author

E-Mail : ksyang@chosun.ac.kr (G. -S. Yang)

에 따라 현재 사용되는 납 성분의 프릿은 사용이 점차 감소될 것으로 보인다.¹⁶⁾ 이에 따라 Pb계 프릿 대신에 납 성분이 포함되지 않은 무연계의 새로운 프릿 개발이 진행되어 왔는데,¹⁷⁾ 무연계 프릿의 경우 용융점이 높아 열처리 온도가 높은 반면에 기관과의 접착성 및 전기전도도 등은 다소 떨어지는 문제점이 있다.^{18,19)}

본 연구에서는 무연계 프릿을 첨가한 실버 페이스트를 제조함에 있어서 열처리 온도가 낮고, 전기전도성이 높은 전극용 실버 후막의 제조 방법을 찾아보고자 하였다. 낮은 열처리 온도에서도 치밀도가 커지는 실버 페이스트를 제조하기 위하여 본 연구에서는 열처리 전 후막의 성형 밀도를 높여 궁극적으로 치밀도를 높이는 방법과 열처리 시 소결을 활성화시켜 밀도가 커지게 하는 방법을 사용하였다. 이에 따라 우선 크기가 다른 두 종류의 실버 분말을 페이스트 제조의 출발원료로 사용하여 후막의 성형 밀도를 1차적으로 높이고자 하였으며, 저온 열처리에서의 소결을 촉진시키기 위한 방법으로 실버 나노 입자를 페이스트에 첨가하여 소결 조제로 활용하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 상용으로 시판 중인 0.8 μm, 1.6 μm 실버 분말 및 본 실험실에서 합성한 30-50 nm 크기의 나노입자를 사용하였다. 나노크기 실버 입자의 합성은 출발 원료로 질산은(silver nitrate, AgNO₃ 99%)을 사용하였으며, 환원제로는 하이드라진(hydrazine, N₂H₄)을, 분산제로는 구연산나트륨(tri-sodium citrate dihydrate, C₆H₅Na₃O₇)을 각각 사용하였다. 이전에 발표된 문헌에 나노입자 제조

에 관한 자세한 실험방법과 제조된 나노입자의 특성을 나타내었는데,²⁰⁾ 실버 나노입자의 크기는 30-50 nm였으며, 대부분 구형을 나타내었다.

도전성 실버 페이스트를 제조하기 위해 0.8 μm와 1.6 μm 크기를 갖는 상용의 실버 분말을 1:2로 혼합 한 후 액상 환원법으로 제조된 나노 실버 입자를 5 wt.% 첨가하였다. 이러한 실버 혼합분말에, 3 wt.% 및 6 wt.%의 유리분말과 유기용매(24-27 wt.%)를 각각 첨가하여 무연의 실버 페이스트 혼합 조성물을 제조하였는데, 본 실험에서 제조한 페이스트 종류의 조성비를 Table 1에 나타내었다. 이렇게 제조된 페이스트는 믹서로 1차 혼합한 다음, 3-roll 믹서를 사용하여 균일하게 분산한 후 마지막으로 페이스트 믹서로 최종 혼합하였다. 후막의 성형은 페이스트를 스크린 마스크(ST#400, 10 μm)로 알루미늄 기판에 스

Table 1. The composition of silver paste with glass content

	Commercial Silver Particles (wt%)		¹ Nano particles (wt%)	² Glass frit (wt%)	³ Vehicle (wt%)
	0.8 μm	1.6 μm			
N0G3 Paste	24	46	0	3	27
N5G3 Paste	21.5	43.5	5	3	27
N5G6 Paste	21.5	43.5	5	6	24

¹Nanoparticles : 30-50 nm synthetic powder

²Bi₂O₃-based Pb-free glass frit

³Vehicle : commercial solution (IMD Co.)

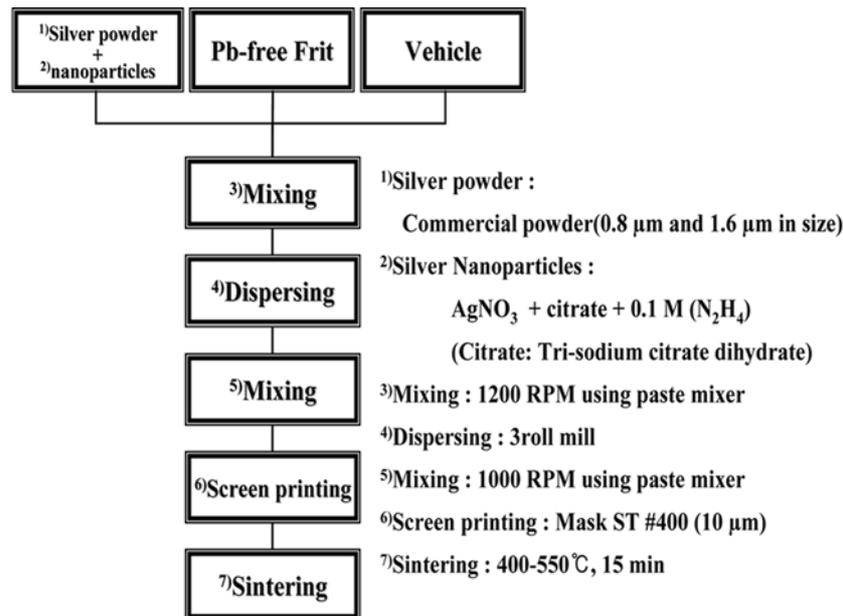


Fig. 1. Flow chart for the preparation of silver paste.

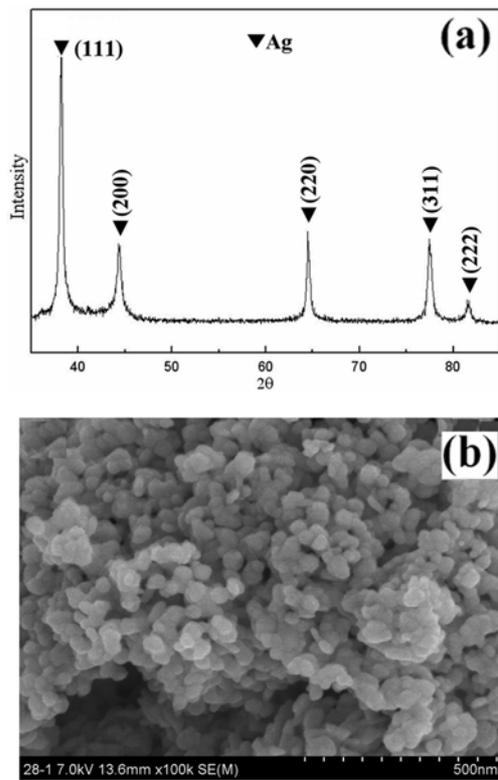


Fig. 2. (a) XRD pattern and (b) FE-SEM micrograph of silver nanoparticles.

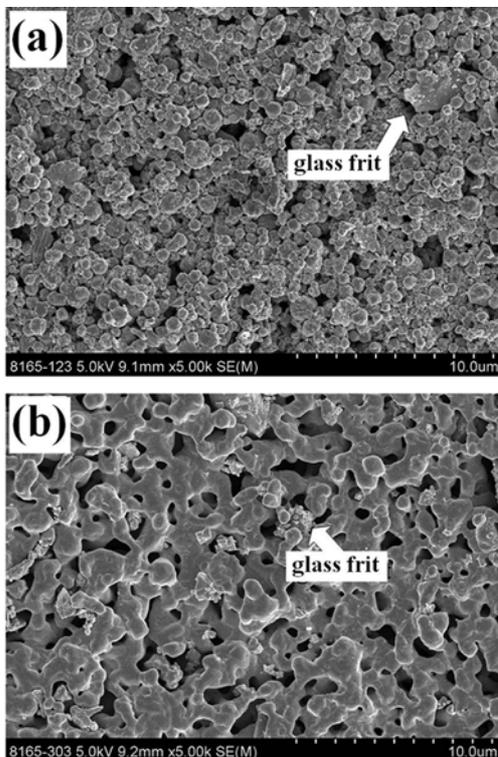


Fig. 3. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N5G3 Paste fired at (a) 120°C and (b) 300°C.

크린 인쇄한 후, 120°C에서 20분간 건조하여 휘발성 용매를 제거하고, 300-550°C에서 15분간 열처리를 행하여 제조하였다. 세 가지 분말을 이용한 전도성 실버 페이스트의 제조공정을 Fig. 1에 나타내었다.

각각의 온도에서 열처리된 도전성 실버 후막을 FE-SEM으로 단면과 표면의 미세구조를 관찰하였고, image analyzer (i-solution DT)를 이용하여 표면의 기공율을 분석하였다. 또한 후막의 표면저항은 4-point probe (CMT-SR 1000N)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 구연산나트륨 계면활성제를 사용하여 액상화 원법으로 얻어진 나노 silver 입자의 미세구조 및 상 분석 결과를 나타내었다. 실버 나노입자의 경우 30-50 nm 크기를 갖는 구형의 분말이었으며, 비교적 약한 응집을 가지면서 균질한 크기 분포를 유지하고 있었다. XRD 상 분석 결과, 나노분말은 35-85° 범위에서 FCC 구조를 갖는 실버 고유의 결정피크를 나타내었다.

서로 다른 크기를 갖는 상용의 실버 분말(평균 입자 크기 0.8 µm 와 1.6 µm)에 5 wt.%의 나노분말 및 3 wt.%의 프린트를 혼합하여 페이스트(N5G3 페이스트)를 제조한 다음, 스크린 프린팅으로 알루미늄 기판 위에 후막을 제조하였다. Fig. 3에는 이렇게 제조된 실버 후막을 120°C에서 20분 동안 건조하여 용매를 제거한 표면의 미세구조 및 300°C에서 15분 동안 열처리한 후막 표면의 미세구조를 각각 나타내었다. 건조된 실버 후막의 경우 페이스트 제조 시 사용된 유기용매가 모두 휘발되었으며, 세 가지 실버 분말 및 프린트 분말의 입자들은 고르게 혼합된 상태로 존재하였다. 그러나 화살표에 표시한 것처럼 일부 커다란 프린트 분말이 존재하였으며, 큰 입자들 사이에 존재할 것으로 추측되는 초미립 나노분말은 식별할 수 없었다.

300°C에서 15분 동안 열처리한 후막의 표면 미세구조를 보면, 상용의 silver 입자들 사이에서 입자 간 넥(neck)은 형성되었지만 프린트는 화살표에 표시된 바와 같이 아직 융해되지 않은 고체 상태로 존재하였다. 이에 따라 300°C까지의 열처리에 의해 일어난 실버 입자 간의 neck형성과 입성장, 그리고 일부 치밀화 현상은 고상 소결에 의해 진행된 것으로 보이며, 본격적인 소결은 프린트가 녹는 400°C 이상에서 진행되는 것으로 관찰되었다.

Fig. 4에는 세 가지 조성의 페이스트를 450°C에서 15분간 각각 열처리한 후, 전자현미경으로 관찰한 후막 표면의 미세구조를 나타내었다. 세 종류의 페이스트 후막에 있어서 전체적으로 열처리 온도가 상승할수록 실버 입자의 성장이 일어났고 입자 간의 연결도 증가 및 넥크 성장에 의해 치밀화가 진행되었다. 열처리 시 용제역할

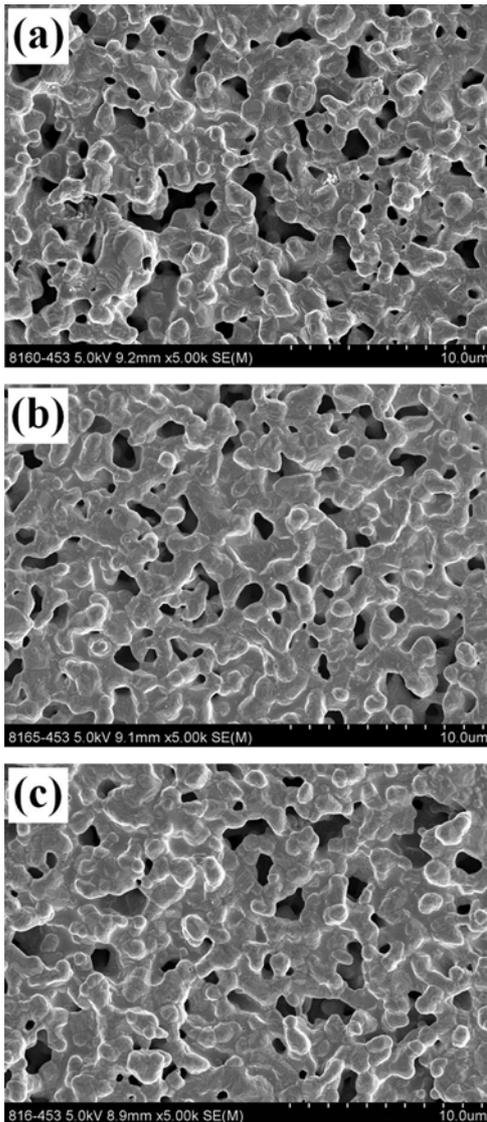


Fig. 4. FE-SEM micrographs of thick film prepared from (a) N0G3 Paste, (b) N5G3 Paste and (c) N5G6 Paste sintered at 450°C.

을 하며, 열처리 후에는 전도성 후막과 기판 간의 접착성을 증진시키는 프릿의 경우, 450°C로 열처리한 후막에서는 초기 형태인 각진 입자로 구별되어 관찰되지는 않았다. 이것으로 미루어 프릿의 경우 열처리 시 모두 녹아 실버 입자 사이로 침투되었고, 입자 간에 존재하는 액상 프릿은 실버 입자의 재배열 및 물질이동을 크게 하여 치밀화를 촉진시키는 것으로 보인다.²¹⁾ 그러나 낮은 열처리 온도로 인하여 실버 입자 간에는 아직 치밀화 되지 않은 많은 기공이 존재하였으며, 이로 인하여 도전 경로인 입자간 연결도가 높지 않은 것으로 관찰되었다.

이와는 달리 550°C에서 15분간 각각 열처리한 시편의 경우, Fig. 5에 나타낸 바와 같이 입자가 수 μm 크기로 성장하였고, 기공 분율이 5% 이하로 떨어지면서 치밀도 또

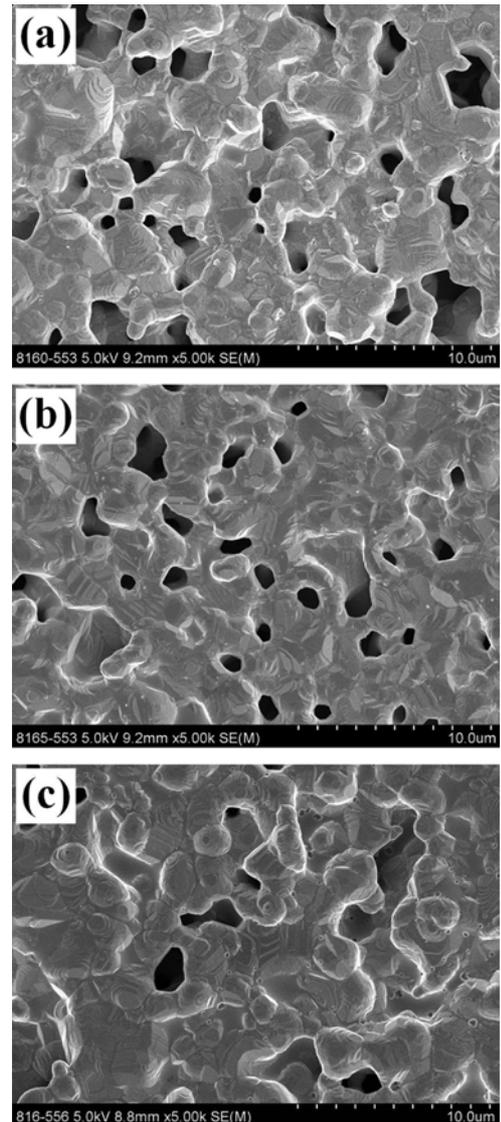


Fig. 5. FE-SEM micrographs of thick film prepared from (a) N0G3 Paste, (b) N5G3 Paste and (c) N5G6 Paste sintered at 550°C.

한 크게 증가하여 입자간 연결도가 큰 후막이 얻어진 것으로 관찰되었다. 또한 이 온도에서 열처리한 후막의 경우 나노입자 첨가한 경우가 첨가하지 않은 시편에 비하여 치밀화가 증가하였고, 3 wt.%의 프릿을 첨가한 시편보다 6 wt.%의 프릿을 첨가한 시편에서 기공이 크게 감소하였으며, 입자간 연결도 및 치밀화는 증가하였다.

450°C 및 550°C에서 열처리한 후막의 표면에서 2차원적으로 기공율을 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 본 실험에서와 같이 0.8, 1.6 μm 의 두 가지 상용분말을 혼합한 실버 페이스트 후막의 치밀도는 1.6 μm 크기의 한 가지 상용 실버 분말을 사용하여 제조한 후막의 치밀도보다 더 높게 측정되었는데,²²⁾ 이는 크기가 다른 두 가지 혼합분말을 사용할 경우 성형밀도가 증가하고, 이로

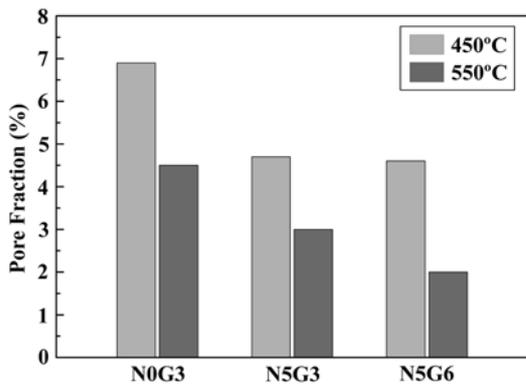


Fig. 6. Fraction of pore on thick film prepared from (a) N0G3, (b) N5G3 and (c) N5G6 Paste with sintering temperature at 450°C and 550°C.

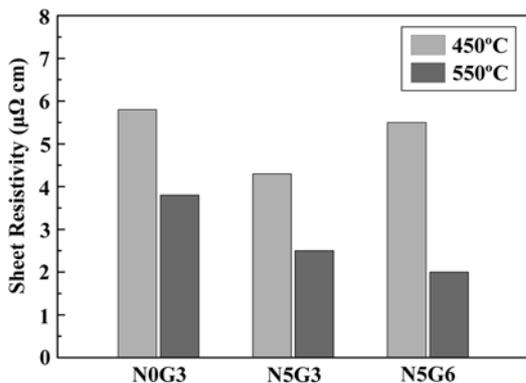


Fig. 7. Sheet resistivity of thick film prepared from (a) N0G3, (b) N5G3 and (c) N5G6 Paste with sintering temperature at 450°C and 550°C.

인하여 치밀화가 더 촉진되기 때문인 것으로 판단되었다.

450°C에서 열처리한 시편의 경우 기공율이 5~7%로 분석되었는데, 나노입자를 소결조제로 첨가한 시편의 치밀도가 나노입자를 첨가하지 않은 시편에 비하여 치밀도가 증가하였다. 반면에 프릿의 양을 3 wt.% 및 6 wt.% 첨가한 시편 모두에서 기공율이 5% 정도로 관찰되었으며, 큰 차이를 보이지는 않았다. 이러한 결과로 볼 때 열처리 온도가 낮을 경우 나노입자의 소결조제 역할은 크나 프릿 양의 증가에 따른 액상소결 촉진에 대한 기여는 적은 것으로 판단되었다. 이는 낮은 열처리 온도로 인하여 용융된 액상의 점도가 비교적 높고, 입자 사이에 액상이 충분히 침투되지 않아 입자 재배열 등 치밀화 효과가 적기 때문인 것으로 사료되었다.

이와는 달리 550°C로 열처리한 시편의 경우 기공율이 5% 이하로 분석되었는데, 이는 높은 소결온도로 인한 물질이동이 증가하여 치밀화가 촉진되었기 때문이었다. 가장 기공율이 낮고 치밀도가 높은 시편은 나노입자를 첨가하고, 프릿을 6 wt.% 첨가한 시편이었는데, 이 시편의

경우 기공율이 2% 이하로 분석되었다.

Fig. 7에는 450°C 및 550°C에서 열처리한 실버 후막의 비저항 값을 나타내었다. 450°C에서 열처리한 시편의 경우 전체적으로 6.0 μΩ cm 이하의 비저항을 나타내었는데, 나노분말을 첨가하고 프릿을 3 wt.% 첨가한 시편에서 가장 낮은 값인 4.5 μΩ cm의 비저항을 나타내었다. 비슷한 치밀도를 갖는 두 시편 중 프릿의 양을 6 wt.% 첨가한 시편에서보다 3 wt.% 첨가한 시편에서 비저항 값이 낮은 것은 프릿이 실버 입자 사이에 존재하면서 실버 입자간 연결도를 줄여 전기전도를 방해하기 때문인 것으로 판단되었다.

열처리 온도가 550°C로 증가함에 따라 후막의 비저항 값은 각각 4.5-6.0 μΩ cm에서 2.0-3.8 μΩ cm로 감소하였다. 열처리온도가 증가할수록 비저항 값이 감소하는 것은 소결밀도 증가에 따른 도전경로의 증가나 입계에서의 강한 결합으로 저항이 감소되기 때문인 것으로 보인다. 전반적으로 1.6 μm 크기의 상용 분말을 사용한 실버 페이스트보다 비저항 값이 낮은 것은 앞에서 언급한 바와 같이 크고 작은 혼합분말의 사용으로 인쇄된 후막의 성형밀도가 커지고, 이로 인하여 실버 입자간 치밀화가 더욱 진행되어 전극을 형성할 수 있는 충분한 도전경로를 형성하였기 때문이었다. 따라서 상용의 혼합분말을 페이스트 제조에 사용할 경우, 입자의 성장 및 치밀화, 기공율의 감소와 같은 방향으로 후막의 미세구조가 발달되고, 결과적으로 이러한 미세구조 발달이 도전성 실버 전극의 저항을 크게 감소시키는 것으로 보인다.

또한 나노분말을 소결조제로 첨가하여 550°C로 열처리한 시편의 경우 비저항 값이 2.5 μΩ cm이하로 매우 낮게 나타났는데, 이는 나노 실버 입자가 큰 실버입자 사이에서 소결 및 입자 간 연결 도를 증가시키고 이로 인하여 도전경로가 단축되기 때문에 비저항이 감소하는 것으로 판단되었다. 첨가된 프릿 양이 3 wt.%에서 6 wt.%로 증가하면서 비저항이 감소한 것은 Fig. 6에서 확인한 바와 같이 소결밀도가 증가하였기 때문인데, 액상소결에 있어서 액상량의 증가는 입자의 재배열 및 물질이동을 촉진시켜 치밀화를 유도하게 된다. 그러나 액상량이 9 wt.%로 증가한 경우 치밀화는 증가하나 비저항 값은 3.0 μΩ cm 로 감소하였는데,²²⁾ 이는 앞에서 언급한 바와 같이 실버 입자 간에 존재하는 프릿의 증가로 인하여 후막의 전도도가 떨어지기 때문인 것으로 사료되었다.

4. 결 론

도전성 실버 후막을 제조하는데 있어서 소결조제로 나노 실버분말을 첨가하고, 서로 다른 크기의 상용 실버 혼합 분말을 페이스트 원료로 사용한 결과, 치밀한 미세구조 및 낮은 비저항 값을 갖는 실버 후막을 제조할 수 있

었다. 크기가 다른 상용의 혼합분말을 사용한 페이스트 후막의 경우, 상용의 단일 분말만을 사용한 페이스트보다 치밀한 미세구조 및 낮은 비저항 값을 나타내었는데, 이러한 이유는 혼합분말 사용으로 인하여 후막의 성형밀도가 증가하였고 그 결과 열처리 시 기공율이 감소하여 치밀한 후막 제조가 가능하였기 때문이었다. 소결조제로 사용된 나노 실버 분말의 경우 주로 저온에서 실버입자의 소결을 촉진하는 것으로 관찰되었으며, 이로 인하여 나노 분말이 첨가되지 않은 시편에 비하여 비저항이 작은 후막의 제조가 가능하였다. 프릿의 경우 첨가량이 증가할수록 실버 후막의 치밀도가 증가하였는데, 400°C 이상에서 녹아 액상을 형성하면서 금속입자들 사이로 침투하여 기공율을 줄이고, 치밀화를 촉진시켜 비저항이 감소하였다. 그러나 열처리 온도가 낮아 입자간 연결도가 충분하지 않거나 실버 입자 사이에 유리막이 형성될 정도로 프릿이 많이 첨가될 경우, 프릿의 양이 증가함에 따라 비저항은 증가하였다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 조선대학교 학술연구비 지원을 받아 연구되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. S. D. Park, H. G. Kang, Y. H. Park and J. D. Mun, *J. Microelectronics and packaging Soc.*, **6**(3), 25 (1999).
2. M. Skurski, M. Smith, R. Draudt, D. Amey, S. Horowitz and M. Champ, *Int. J. Microcircuits and Electronic Packaging*, **21**(4), 355 (1998).
3. Y. B. Sohn, *Bull. Kor. Ceram. Soc.*, **12**(1), 44 (1997).
4. B. Walton, *Radio Electron. Eng.*, **45**, 139 (1975).
5. J. R. Larry, R. M. Rosenberg and R. O. Uhler, *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.*, CHMT-3, 211 (1980).
6. R. W. Vest, *Ceram. Bull.*, **65**(44), 631 (1986).
7. H. H. Nersisyan, J. H. Lee, H. T. Son, C. W. Won and D. Y. Maeng, *Mater. Res. Bull.*, **38**(6), 949 (2003).
8. S. B. Rane, T. Seth, G. J. Phatak, D. P. Amalnerkar and B. K. Das, *Mater. Lett.*, **57**(20), 3096 (2003).
9. J. C. Lin and C. Y. Wang, *Mater. Chem. Phys.*, **45**, 253 (1996).
10. M. M. Sohn, H. C. Park, H. S. Lee and Y. H. Kang, *Kor. J. Mater. Res.*, **1**(4), 206 (1991).
11. S. Rane, V. Puri and D. Amalnerkar, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **11**(9), 667 (2000).
12. C. R. Chang and J. H. Jean, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(11), 2805 (1998).
13. G. H. Hwang, H. J. Jeon and Y. S. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**(11), 2859 (2002).
14. M. S. Chang, B. J. Pae, Y. K. Lee, B. G. Ryu and M. H. Park, *J. Inform. Display* **2**(3), 39 (2001).
15. T. Takamori, *Solder glasses*, p.173, Academic Press. Inc., New York (1979).
16. E. S. Lim, B. S. Kim, J. H. Lee and J. J. Kim, *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 821 (2006).
17. T. H. Ramsy, *Solid Stast Tech.*, **15**, 29 (1972).
18. Y. H. Jin, Y. W. Jeon, B. C. Lee and B. K. Ryu, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39**(2), 184 (2002).
19. T. Ogawa, M. Ootani, T. Asai, M. Hasegawa and O. Ito, *IEEE Trans. Comp. Hybrids Manuf. Technol.*, **A17**, 625 (1994).
20. S.H. Park, D.S Seo and J.K. Lee, *J. Nanosci & Nanotech.*, **7**(11), 3917 (2007).
21. R. M. German, *Sintering Theory and Practice*, p.178, John Wiley & Sons Inc., New York (1996).
22. S. H. Park, M. S. Thesis (in Korean) p. 82-87, Chosun University, Gwangju (2008).