

## 인덕션 조리용기용 도전성 Paste의 Silver 및 Glass Frit 함량 변화에 따른 미세구조 및 전기적 특성 고찰

구현호<sup>1,2</sup>, 김봉호<sup>1</sup>, 윤영준<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 한국세라믹기술원 나노융합소재센터

<sup>2</sup> 경상대학교 재료공학부

### Fabrication of Conductive Pastes for Induction Cookware with the Variation of the Contents of Silver Powder and Glass Frit

Hyun Ho Gu<sup>1,2</sup>, Bong Ho Kim<sup>1</sup>, and Young Joon Yoon<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Nano-Convergence Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

<sup>2</sup> Department of Materials Engineering, Gyeongsang University, Jinju 52828, Korea

(Received August 10, 2016; Revised October 7, 2016; Accepted October 10, 2016)

**Abstract:** Induction cooktop has a great attention due to its safety, quick heating and cleanness compared to gas oven. However, the materials for induction cookware is limited to steel or stainless-steel which has the magnetic property. Recently, it has been tried to apply various porcelain to induction cookware after printing the silver layer on the bottom of cookware plates and co-firing at high temperature. Glass frits are added in the silver paste to improve an adhesion force between porcelain materials containers and transferred silver layer. The hybrid silver pastes for induction cookware requires the proper electrical resistance and the thermal conductivity with base plates. After sintering process at 800°C, a part of melted glass migrated to the porcelain and the rest of the glass frit was exposed to the surface. It was confirmed that most of the glass frit formed an adhesion layer between the porcelain and transferred silver layer that enhances the adhesion force.

**Keywords:** Silver, Paste, Glass, Induction cookware, Porcelain, Thick film

### 1. 서 론

최근 들어 가스레인지의 불완전 연소에 의한 유해가스 배출과 사용 부주의에 따른 화재 등의 각종 사고가 사회적인 문제로 대두되고 있다 [1,2]. 현재 미국, 유럽 등 여러 나라에서는 대안으로 자기유도 방식의 인덕션

전기레인지를 의무적으로 사용하고 있다 [3]. 인덕션 전기레인은 기기 내의 코일에서 발생하는 유도전류 및 자기력을 이용해 자기적 성질을 지닌 용기 재질 바닥면에 와류 전류를 발생시켜 용기를 가열한다. 인덕션 전기레인은 직접적으로 접촉하고 있는 자기적 성질을 지닌 조리용기 바닥만을 가열하기 때문에 화재의 위험성이 적다. 또한 유해가스가 발생하지 않는 청정성 때문에 그 활용도가 커지고 있다. 하지만 비철 소재나 유리 및 도자기와 같은 소재로 만들어진 용기는 자기적 성질을 갖지 않으므로 인덕션 전기레인에 직접적으로 사용을 할 수가 없다.

a. Corresponding author; [yjyoon@kicet.re.kr](mailto:yjyoon@kicet.re.kr)

비철 소재나 도자기 용기를 인덕션 조리용기로 활용하기 위해서는 인덕션 전기레인지에서 발생하는 와류 전류를 활용하는 개념으로 용기 바닥면에 전도성이 있는 코팅층을 프린팅하여 활용하는 기법이 적용될 수 있다 [4-6]. 즉 유도가열을 위한 적절한 저항값을 가진 전도 코팅층과 이를 보호하는 보호 코팅층 등이 도포되면 인덕션 조리용기로 활용이 가능하다. 인덕션 용기로의 활용을 위해 도자기 소재에 대한 전도층 코팅재료로는 고온에서의 동시소성이 비교적 용이한 silver paste를 이용한 프린팅이 가장 적합하며, 고온 소결 과정을 거치는 동안의 도자 용기와의 접합특성 향상을 위해 glass frit을 첨가하여 제조를 하게 된다. 조리용기의 특성상 인체에 유해한 Pb-oxide 계열의 glass 소재를 사용하지 않고 silver 및 도자기 용기와의 조성을 고려하여 낮은 비저항과 우수한 계면 접착력을 갖는 paste에 대한 연구가 진행되고 있다 [6-13].

본 연구에서는 세라믹 기반의 도자기 소재 용기 바닥면에 전사 코팅공정을 통해 인덕션 용기로 활용할 수 있는 전사지에 사용되는 silver paste 제조 및 특성평가에 관한 고찰이 이루어졌다. 800°C에서의 소결 과정을 거치는 공정의 특성과 도자기 소재 용기와의 밀착성 확보를 위해 silver paste 내 glass frit 조성에 대한 연구가 이루어졌다. 추가적으로 사용되는 silver 분말의 형태 및 함량, solvent 조성들에 대한 최적화가 진행되었으며, 그에 대한 미세구조 및 전기적 특성 변화에 대한 고찰 결과를 제시하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 silver paste 제조에 다음의 그림 1과 같이 flake 형상을 갖고 표면에 oleg-acid 처리가 된 평균입도 2  $\mu\text{m}$ 인 silver 분말을 사용하였다. 그리고 최종응용이 되는 인덕션 조리를 위한 도자기 용기와 실버 전도층의 밀착력을 향상시키기 위해 paste 제조에 Bi-oxide 계열의 glass 성분을 첨가하였다. 사용된 Bi-oxide 계열의 glass는  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 가 가장 많은 50%의 함량을 차지하고 그 외에  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{LiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{MgO}$  등의 성분이 포함되어 있다. 자체적으로 제조한 silver paste는 silver 분말을 60~80 wt%, Bi-oxide 계열의 glass를 0.5~4.5 wt% 비율로 변화시키면서 제조하였다. 유기용매로는 주 용매로  $\alpha$ -terpineol을 사용하였으며, 부가적인 용매들이 추가되어 12~25 wt% 양을 구성하였다.

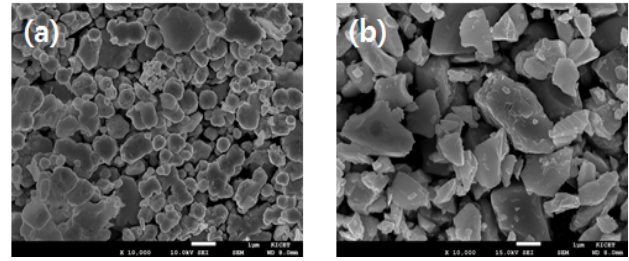


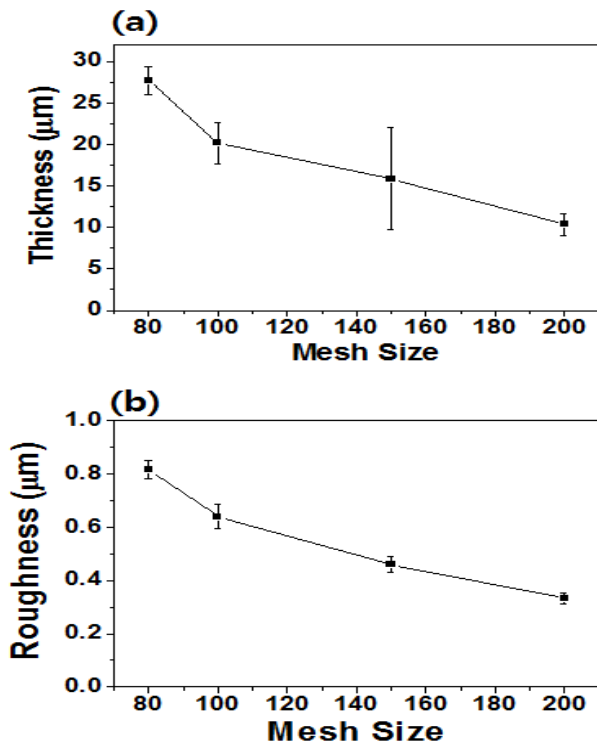
Fig. 1. FE-SEM (field emission scanning electron microscope) images of (a) silver 2  $\mu\text{m}$  powder and (b)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -based glass powder.

Resin 성분으로는 ethylcellulose를 2.5~5.8 wt% 사용하였으며, 가소제는 0.2~0.5 wt%, 분산제는 0.2~0.5 wt%를 넣어 사용하여 silver paste 합성이 이루어졌다. 합성된 silver paste를 centrifugal mixer와 3-roll mill을 이용하여 충분한 혼합 및 분산 과정을 거쳤다. 제조된 paste를 이용하여 80 mesh에서 200 mesh까지 실크 스크린을 변화시키며 스크린 프린팅 공정을 진행하여 silver 후막을 제조하였다. 프린팅용 기판은 분석의 용이성을 위하여  $\text{SiO}_2$ 가 100 nm 두께로 증착된 Si wafer를 사용하였다.

스크린 프린팅 된 후막은 오븐에서 충분히 건조과정을 거친 뒤, 800°C에서 1시간 동안 소결과정을 진행하였다. 소결된 silver 후막의 두께는 surface profiler로 측정하였으며, 면저항은 4-point probe로 측정하였다. 소결된 후막의 면저항과 두께를 측정한 각각의 값을 곱해서 비저항 값을 계산하였다. 제조된 silver paste를 사용하여 (주)세라캠의 협조를 받아 추가적인 세라믹 보호코팅제를 포함한 전사지 제조가 이루어졌으며, 이를 도자용기에 전사시킨 뒤 소결과정을 거친 최종 제품의 단면구조를 FE-SEM 분석을 통해 제시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

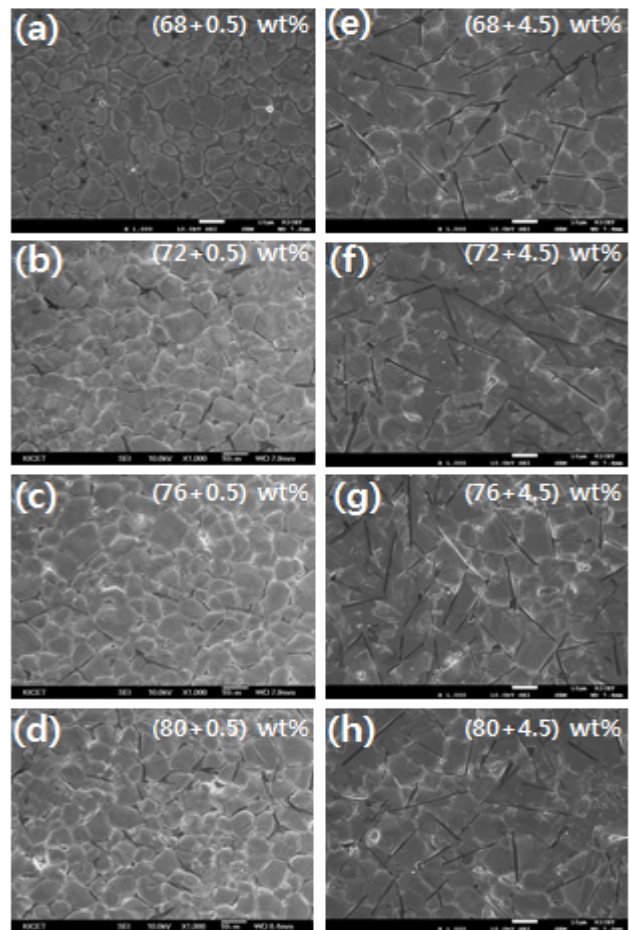
Silver paste를 이용한 스크린 프린팅 공정에서 후막의 표면조도나 평탄도, 전기적인 저항의 특성의 최적화를 위해 유제의 두께가 5  $\mu\text{m}$ 인 실크 스크린의 mesh size를 80, 100, 150, 200의 크기로 바꾸어가며, 프린팅을 진행하였다. Ag의 함량이 72 wt%인 paste를 가지고 mesh 크기 변화에 따른 프린팅 된 후막의 두께 및 표면 조도 특성은 그림 2에서 확인할 수 있다.



**Fig. 2.** Surface profile of screen-printed silver film according to the change of silk screen mesh size after sintering process. (a) Thickness and (b) surface roughness.

Mesh 사이즈가 커짐에 따라서 프린팅 된 후막의 두께가 얇아지고 표면조도 또한 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 프린팅 된 후막의 평균두께는 80 mesh일 때의 27.8 μm에서 200 mesh일 때 10.4 μm로 얇아졌으며, 두께에 대한 산포는 가장 조밀한 200 mesh에서 그 값이 가장 작은 것을 확인할 수 있었다. 평균 표면조도는 80 mesh일 때 0.9 μm에서 200 mesh일 때 0.3 μm로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 균일한 저항특성을 구현하기 위해서는 두께에 대한 균일도와 낮은 표면조도가 필요하므로, 실크 스크린은 200 mesh로 고정된 뒤 다양한 조성의 후막을 프린팅 하였다.

그림 3은 SiO<sub>2</sub>/Si wafer 기판 위에 200 mesh의 실크 스크린을 통해 프린팅 된 실버 페이스트 후막을 800°C에서 소결시킨 뒤, 표면의 미세구조를 FE-SEM으로 분석한 결과이다. Bi-oxide 계열의 glass 함량이 0.5 wt%로 고정된 상태에서 silver의 함량을 60~80 wt%로 변화를 주어 실크 스크린에서 프린팅 된 paste에서는 Bi-oxide 계열의 glass 함량이 적어 침상형의



**Fig. 3.** Surface morphologies of silver thick films after sintering process at 800°C with the variation of paste composition. (silver+glass composition(wt%))

결정 입계가 잘 보이지 않고 둥근 형태의 결정 입계가 관찰되었다.

Bi-oxide 계열의 glass 함량이 4.5 wt%로 고정된 상태에서 silver 분말의 함량을 60~80 wt%로 변화를 주어 실크 스크린에서 프린팅 된 paste에서는 Bi-oxide 계열의 glass 함량이 많아 침상형의 결정 입계가 되는 것을 관찰할 수 있었다. Bi-oxide 계열의 glass의 전이점은 435°C, 연화점은 493°C이다. 따라서 800°C 소결을 통해서 전이점과 연화점을 지나면서 Bi-oxide 계열의 glass는 녹아 결정입계에 석출되는 것을 관찰할 수 있다. Glass는 소결과정에서 온도가 800°C에 도달하기 전에 이미 전이점 435°C와 연화점은 493°C에서 용출되어 소결이 진행된다.

800°C에서 소결한 후 스크린 프린팅 된 후막 silver paste도 조도와 두께 그리고 저항과 비저항에 대한 평가가 진행되었다. 다음 그림 4와 그림 5에서 제시된 결과를 보면 200 mesh로 고정하여 진행된 실크 스크린 프린팅에서 silver 분말의 함량이 60 wt%에서 80 wt%로 증가할수록 점도 증가가 생겨서 두께는 6 μm에서 12 μm로 더 두꺼워지고, 표면조도는 0.2 μm에서 1.2 μm로 더 거칠어지는 것을 확인할 수 있었다. 면저항은 silver 분말의 함량이 증가할수록 6 mΩ/square에서 4 mΩ/square로 점점 낮아졌다. 또한 glass 함량은 전기 비저항과 관련이 있다는 것을 다음 결과 값을 통해 확인할 수 있었다.

그림 4(b)에 제시된 결과에서는 glass 함량이 0.5 wt%로 고정되어 진행된 실험에서 비저항은 silver 분말의 함량이 68~76 wt%에서는 3.4~3.5x10<sup>-8</sup> Ω·m 정도로 거의 유사한 값을 유지하다가 80 wt% 조성에서 4.0x10<sup>-8</sup> Ω·m로 증가하는 것이 확인되었다.

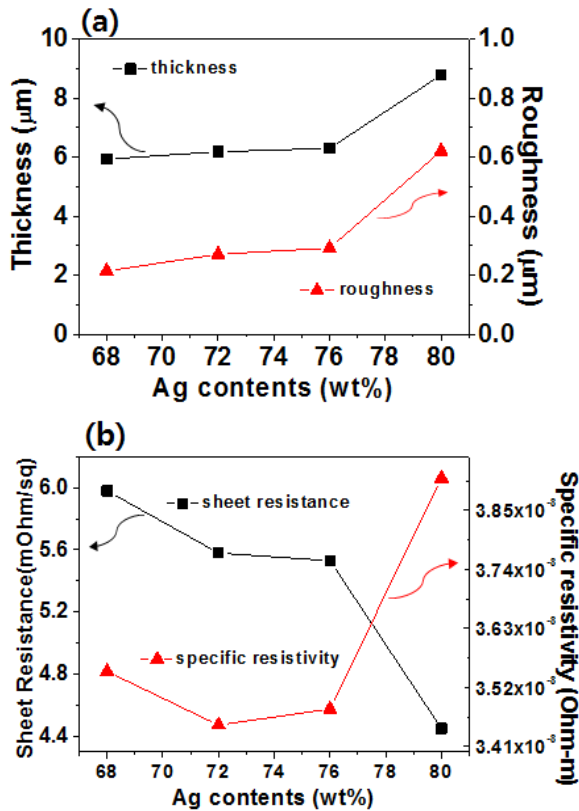


Fig. 4. (a) Thickness and roughness of silver films with glass 0.5 wt% and (b) sheet resistance and specific resistivity of silver films with glass 0.5 wt% after sintering process at 800°C.

그림 5(b)에 제시된 것처럼 glass 함량이 4.5 wt%로 고정되어 진행된 실험에서는 silver 분말의 함량이 68, 72 wt%에서는 그 비저항 값이 4.2x10<sup>-8</sup> Ω·m로 거의 유사하게 나타났으며, 76 wt%부터 그 값이 증가하여 80 wt%에서는 5.2x10<sup>-8</sup> Ω·m로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 전체적으로는 glass의 함량이 증가할수록 비저항이 증가하는 경향을 확인할 수 있다.

이렇게 제조된 silver paste를 가지고 전사지에 프린팅 공정을 진행하였다. 최종 전사지 제품은 silver paste층 위에 특정색의 안료를 포함한 층을 도포하여 원하는 색상 및 특정 디자인을 구현하게 되며, 최상층은 glass 성분으로 구성된 투명한 세라믹 보호층으로 이루어진다. 제조된 전사지를 도자용기에 붙이기 위해서 물에 불려 용지 부분을 떼어내고 silver 프린팅 층 및 세라믹 보호층만을 붙여 전사시킨 뒤 800°C에서 소결과정을 거쳐 최종 제품을 완성하게 된다. 본 논문에서는 이러한 세라믹 보호층, 전사지제조 및 부착공정에 대한 상세한 설명은 제조업체와의 협의를 통해 생략되었다.

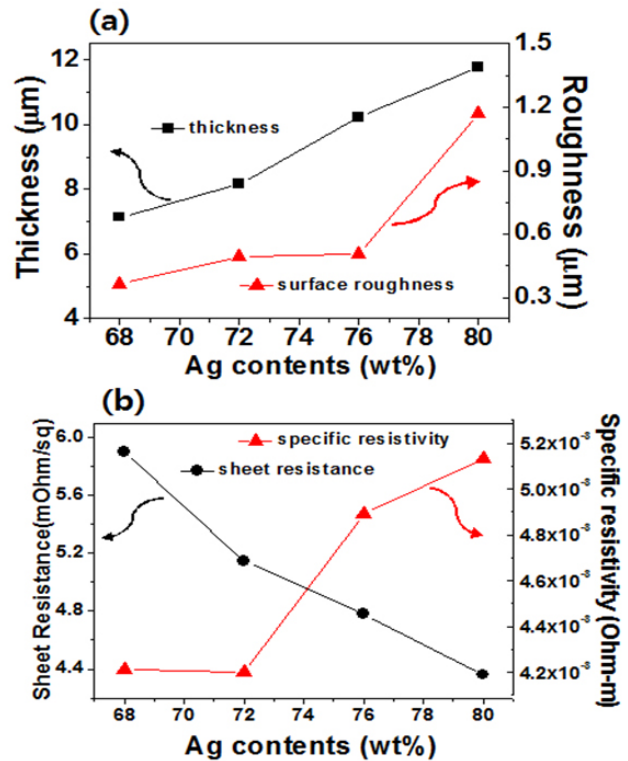
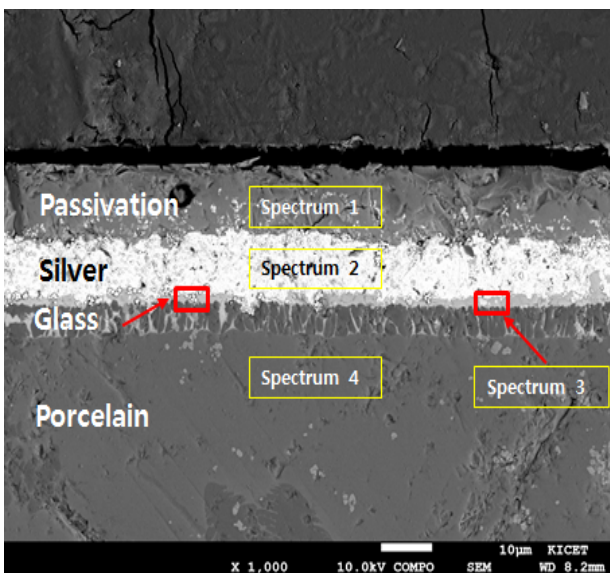


Fig. 5. (a) Thickness and roughness of silver films with glass 4.5 wt% and (b) sheet resistance and specific resistivity of silver films with glass 4.5 wt% after sintering process at 800°C.

다음의 그림 6과 표 1의 분석 결과는 도자기 위에 전사된 silver층과 세라믹 보호층 구조와 조성을 확인할 수 있는 FE-SEM 및 EDS 분석 결과이다. 도자기 기재 위에 silver 후막과 세라믹 보호층이 고온소결과정을 거치면서 잘 부착이 되어 있는 것을 볼 수 있다. 또한 silver와 도자기 기재 계면에서 새로운 계면층이 형성된 것을 확인할 수 있다.

표 1에서 확인 가능한 것처럼 silver층과 도자기 기재와의 새로운 계면층인 spectrum 3 구역에서 Bi-oxide 계열의 glass로 추정할 수 있는 Bi 함유량이 44.67 wt%로 가장 많이 포함되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 세라믹 보호층 영역인 spectrum 1에서도 glass 성분인 Bi 함유량이 5.24 wt%로 검출되는 것을 볼 수 있다.

즉, silver paste가 전사된 도자기는 소결과정을 거치면서 내부에 함유된 glass가 일부는 녹아 도자기층으로 이동하게 되고, 일부는 silver층과 세라믹 보호층으로 침투된다. 이것은 앞서 언급한 것처럼 silver paste 내부에 함유되어 있던 glass 성분이 소결과정을 통해 400~500°C 전이점과 연화점을 지나면서 도자기 기재층과 silver층 사이에서 먼저 용출되는 것이다. 이를 통해 silver paste내의 glass 성분이 고온 소결과정을 거치면서 도자기와 silver의 이종재료간의 접착문제를 해결해 주는 밀착층을 형성하는 주요한 역할을 하는 것을 확인할 수 있다.



**Fig. 6.** FE-SEM (field emission scanning electron microscope) image of porcelain that has transferred silver paste.

**Table 1.** EDS (energy dispersive spectrometry) spectrum data of porcelain that has transferred silver paste.

Spectrum label	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3	Spectrum 4
C	10.67	4.16	5.37	8.17
O	45.34	6.07	26.67	44.79
Na	2.02	0.32	0.37	1.04
Al	3.62		2.30	7.73
Si	23.32	0.48	12.14	30.29
Cl		0.90		
K	2.98			1.24
Ca			3.78	3.46
Cr	1.18			
Ag	3.20	88.08	2.29	0.75
Ba			2.41	2.54
Ce	2.45			
Bi	5.24		44.67	
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

#### 4. 결 론

인덕션 전기레인지에 활용하기 위해 도자기와 같은 비철 소재 용기 바닥면에 전도성 후막을 프린팅하여 활용하기 위한 silver paste를 제조하고 평가하였다. Silver paste는 2  $\mu\text{m}$ 의 평균입도를 가지는 silver 분말과 Bi-oxide 계열의 glass frit을 첨가하였다. 그 결과 silver가 68 wt%~80 wt%로 증가함에 따라 비저항이  $3.4\sim 5.2 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ 의 비저항 값을 갖는 silver paste 후막을 제조할 수 있었다.

Silver paste에 첨가되는 Bi-oxide 계열의 glass frit의 양의 변화에 따라 비저항이 변화되는 것을 확인할 수 있었다. 800°C의 소결과정을 거치면서 glass frit이 녹아 액상을 형성하고 입자들 사이로 침투하여 일부는 도자기층으로 녹아서 스며들고 일부는 세라믹 보호층으로 침투되어 표면으로 노출되지만, 대부분의 glass frit은 녹으면서 silver층과 도자기층 사이에 glass층을 형성하게 되어 밀착력 향상에 도움을 주는 것을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 논문은 (주)세라켄이 주관기업으로 참여한 한국산업기술진흥원(KIAT)에서 관리하는 신뢰성산업체확산사업(과제번호 N0001016)으로 수행된 결과입니다.



## REFERENCES

- [1] J. H. Lim, S. Y. Kim, and S. Y. Song, *Journal of Architectural Institute of Korea*, **34**, 367 (2014).
- [2] J. S. An and K. Jeong, *Journal of Fire Investigation Society of Korea*, **4**, 18 (2013).
- [3] M. K. Nam, *Journal of the Korean Society of Design Culture*, **21**, 163 (2015).
- [4] A. Jeffries, A. Mamidanna, J. Clenney, L. Ding, O. Hildreth, and M. Bertonil, *Proc. 42nd IEEE Photovoltaic Specialist Conference* (LA, USA, 2015) p. 1.
- [5] T. Tick, J. Perantie, H. Jantunen, and A. Uusimaki, *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 837 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.08.008>]
- [6] G. Q. Lu, J. N. Calata, Z. Zhang, and J. G. Bai, *Proc. the sixth IEEE CPMT Conference* (Shanghai, China, 2004) p. 42.
- [7] S. H. Park, D. S. Seo, and J. K. Lee, *Solid State Phenomena.*, **124**, 639 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.124-126.639>]
- [8] J. K. Lee, S. H. Park, and G. S. Yang, *J. Mater. Res.*, **18**, 283 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.3740/MRSK.2008.18.5.283>]
- [9] S. Olweya, A. Kalioa, A. Kraft, E. Deronta, A. Filipovic, J. Bartsch, and M. Glatthaar, *Energy Procedia*, **43**, 37 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2013.11.086>]
- [10] R. Faddoul and N. R. Bruas, *Microelectronics Reliability*, **52**, 1483 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microrel.2012.03.004>]
- [11] J. Liu, Y. Cao, X. Wang, J. Duan, and X. Zeng, *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, **33**, 899 (2010). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1109/TADVP.2010.2062182>]
- [12] J. G. Bai, Z. Z. Zhang, J. N. Calata, and G. Q. Lu, *Proc. Conference on High Density Microsystem Design and Packaging and Component Failure Analysis* (Shanghai, China, 2005) p. 1. [DOI: <http://dx.doi.org/10.1109/HDP.2005.251412>]
- [13] Y. Yan, I. X. Chen, X. S. Liu, and G. Q. Lu, *Proc. Electronic Packing Technology and High Density Packaging (ICEPT-HDP)* (Shanghai, China, 2011) p. 1143.