

# 급속소성한 Ag 후막도체의 소결거동 및 전기특성

논문  
12-9-4

## Sintering Behavior and Electrical Properties of Ag Thick Film Conductors with Fast Firing

이병수\*, 황준연\*

(Byung Soo Lee\*, Jun Yeon Hwang\*)

### Abstract

Microstructure development of Ag thick film conductor with fast firing was observed as functions of firing temperature and time, and the relationship between the microstructure and electrical properties was investigated. As the firing temperature increased, the time for reaching the equivalent microstructure decreased linearly. It was found that the microstructure of the films developed fastly until 90% of the surface density and the times for reaching the density for 600, 700, 800 and 900°C firing were 70, 45, 30 and 10 seconds, respectively. No further obvious densification proceeded after these times, and this resulted in the saturation of the resistance values of the films. A formula which related to the microstructure and the electrical resistance was proposed with the aids of the grain coordination which was a function of the number of contacts and the dihedral angle.

**Key Words(중요어) :** Thick film(후막), Microstructure development(미세구조 발전), Fast firing(급속소성), Electrical property(전기특성), Saturation time(포화시간), Grain coordination(입자배위)

### 1. 서 론

후막기술은 경제적이고 신뢰성이 높기 때문에 컴퓨터, 통신기기 및 산업기기등의 전자산업에 널리 이용되고 있다. 후막도체는 혼성집적회로에서 여러 종류의 능동 및 수동소자들을 상호 연결하는 기능과 함께 전기전도 기능을 하므로 모든 전자부품들의 공통적인 요소로 매우 다양하게 이용되어 왔다[1~3]. 특히 후막도체 재료로는 Au, Pt, Ag, Pd 등과 같은 고가의 귀금속 혹은 이들의 합금을 사용하기 때문에 후막 부품 중에서 가장 많은 비용을 차지하며 그 성능과 비용은 주된 관심의 대상이었다. 그중 Ag계 후막도체는 전기장 하에서의 이동(silver migration)과 용융된 Sn/Pb solder 내로 쉽게 용해되는 단점에도 불구하고 귀금속 중 가장 저렴할 뿐 아니라 높은 전

도도를 가지고 있어서 MLCC, transducer, varistor, actuator 등의 내·외부 전극으로 널리 사용되고 있다[4~8].

후막은 둘 이상의 상이 관련된 복합재료의 일종으로서 사용되는 재료의 특성과 공정조건의 변화에 의하여 전기적 특성의 변화가 심한 다상 비평형체이다. 특히 사용재료의 특성과 공정조건은 미세구조를 결정하는 중요한 요소이며, 후막의 전기특성은 미세구조에 의하여 제어되기 때문에 후막의 미세구조와 전기특성과는 밀접한 관계를 가지게된다[9]. 그러므로 후막의 미세구조에 대한 연구는 후막개발에 있어서 중요한 의미를 가지며, 후막 저항체를 중심으로 많은 연구가 진행되었으나[10] 빠른 소결특성을 보이는 Ag 후막도체의 미세구조에 대한 연구는 미흡한 편이었다. 소성과정 중에서 Ag 후막의 미세구조는 유리의 용융, 용융유리의 침투, 용융유리에 의한 도전입자의 재배치, 도전입자의 소결 단계를 거쳐서 발전하게 되며 소성온도와 시간은 후막의 미세구조를 결정하는 중요한 공정변수가 된다[11].

본 실험에서는 급속소성법을 사용하여 Ag 후막도체를 일정온도에서 소성하였을 때 소성시간이 경과함

\* : 전북대학교 신소재공학부  
(전북 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14, Tel : 0652-270-2382,  
Fax : 0652-270-2386 E-mail : leeby@moak.chonbuk.ac.kr)  
1999년 5월 18일 접수, 1999년 8월 30일 심사완료

에 따라 미세구조가 어떻게 변화되는지를 관찰하고, 이러한 미세구조의 변화가 후막의 전기특성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 페이스트 제조

본 실험에 사용된 후막도체 페이스트는 입자크기가  $1\mu\text{m}$  이하인 Ag 분말과 유리분말을 9 : 1의 부피비로 혼합하고, 균질성을 얻기 위하여 여기에 스크린제를 첨가하여 페이스트의 유변학적 특성을 조절한 다음 이를 3분 roll mill에서 40분간 blending하여 제조하였다. Roll mill의 각 roll들은 quartz tube로 씌워서 사용함으로써 급속 roll 표면으로부터의 오염을 방지하였다. 사용된 유리는 후막공정에서 가장 널리 사용되는 63wt.%PbO-25wt.%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-12wt.%SiO<sub>2</sub>의 조성을 채택하였다.

### 2-2. 인쇄, 소성 및 물성측정

제조한 페이스트는 96% 알루미늄 기판위에 200 mesh stainless steel screen을 사용하여 인쇄하였다. 인쇄된 시편은 상온에서 10분간 leveling 한 후 400℃에서 5분간 유지시킴으로서 페이스트내에 함유되어있는 유기물이 완전히 제거되도록 하였다. Ag 후막의 소결거동을 알아보기 위하여 소성은도를 600℃, 700℃, 750℃, 800℃, 900℃로 일정하게 유지하고 그 온도에서 5~150초 사이의 짧은 시간 소성한 후 상온의 알루미늄판에서 급냉 시킴으로서 미세구조를 고정시키는 방법을 사용하였다(이하 급속소성). 이와 같은 방법으로 제작한 시편을, 각각의 온도에서 소성시간에 따른 미세구조의 변화와 전기특성의 변화를 관련지어 설명하였다. 시편의 미세조직은 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였으며 random intercept 방법으로 입자크기(grain size)를 측정하고 치밀화도를 알아보기 위하여 10×10 grids (100 points)를 이용하여 표면밀도를 측정하였다 [13]. 전기저항 측정은 오차를 줄이기 위하여 각 페이스트당 4개의 시료를 만들어 이들의 면저항에 대한 산술평균치를 측정값으로 정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Ag 후막의 소결거동

그림 1은 750℃로 고정된 온도에서 소성시간에 따른 Ag 후막의 미세구조의 변화를 나타낸 것으로서 (a), (b), (c), (d)는 각각 15초, 25초, 35초, 60초 유지했을 때의 조직이다. 그림 1-(a)에서 보여주는 바와 같이 15초까지는 유리가 아직 용융되지 않은 상태이며 전체적인 미세구조의 변화는 거의 일어나지 않고 있는 것을 알 수 있다. 소성시간이 25초(그림 1-(b))에 이르게 되면 유리가 용융되어 시편전체에 걸쳐 고르게 분포되고 액상유동에 의해 Ag 입자들이 재배열을 한다. 이때 액상이 있던 자리로 Ag 입자의 이동이 일어나게 되고 이러한 Ag 입자들의 재배열과 함께 입자들간의 접촉이 증가되며 소결의 기회가 많아지게 된다. 유리용융 초기에는 액상이 많은 부분과 적은 부분이 있으나 시간이 경과함에 따라 용융된 유리의 유동성이 증가하여 균일하게 분포되고 도전분말의 재배열을 통하여 치밀화가 이루어짐을 알 수 있다(그림 1-(c)). 그림 (b)와 (c)의 과정을 볼 때 용융유리의 유동에 의한 Ag 입자들의 재배치는 유리용융후 약 10초 동안의 짧은 시간에 일어남을 알 수 있다. 액상에 의한 재배열이 끝나면 Ag 후막은 일반적인 고상소결과 같이 작은 기공들의 소멸과 동시에 입자성장을 통한 치밀화가 진행되나 고밀기공들의 완전소멸은 기대할 수 없게 된다(그림 1-(d)). 이와 같은 Ag-유리계 후막의 경우 미세구조는 유리용융, 도전입자들의 재배열, 도전입자들의 소결 및 치밀화의 단계를 거쳐서 발전되며 소결초기 액상유리의 유동에 의해서 Ag 분말의 재배열이 일어나기 때문에 유리의 거동은 조직의 치밀화에 중요한 역할을 하는 것으로 생각된다.

### 3.2 Ag 후막의 미세구조와 전기저항값과의 관계

Ag 후막의 미세구조가 소성시간에 따라서 어떻게 변화되는지를 알아보고 또한 이러한 미세구조의 변화가 후막의 전기저항값에 어떠한 영향을 미치는지를 알아보기 위하여 600℃, 700℃, 800℃, 900℃ 각각의 고정된 온도에서 소성시간을 5~150초로 변화시키면서 급속소성한 시편을 제작하고 그 특성을 조사하였다. 각각의 온도에서 소성시간에 따른 미세조직의 변화를 그림 2에 나타내었다. 그림 2-(a)는 600℃에서 소성한 경우이다. 소성시간 50초에서는 유리용융 및 도전입자들의 재배열에 의한 접촉 이외에는 특별한 만한 미세구조의 발전이 없음을 알 수 있다. 70초에 이르러 입자성장파 함께 조직이 치밀해지고 있으나 소성시간을 140초까지 연장시켜도 70초의 경우에 비하여 뚜렷한 미세구조의 발전은 일어나

그림 1. 750℃에서 소성한 Ag 후막의 시간에 따른 미세구조의 변화  
(a) 15초, (b) 25초, (c) 35초, (d) 60초

Fig. 1. Microstructure development of Ag thick film with firing time at 750℃  
(a) 15s, (b) 25s, (c) 35s and (d) 60s

그림 2. 소성온도 및 시간에 따른 Ag 후막의 미세구조의 변화 (a) 600℃, (b) 700℃, (c) 800℃, (d) 900℃  
Fig. 2. Microstructure development of Ag thick film with firing time at (a) 600℃, (b) 700℃, (c) 800℃ and (d) 900℃

지 않았으며 이때의 입경은 약 2 $\mu$ m 정도인 것으로 확인되었다.

700 $^{\circ}$ C에서 급속소성한 시편의 시간에 따른 미세구조의 발전을 그림 2의 (b)에 보이고 있다. 입자성장과 치밀화의 속도는 600 $^{\circ}$ C의 경우에 비하여 상당히 빨라졌음을 알 수 있다. 700 $^{\circ}$ C-30초 소성시 600 $^{\circ}$ C-50초의 경우와 미세조직은 비슷한 경향을 보이고 있으며, 소성시간이 길어짐에 따라 600 $^{\circ}$ C에 비교하여 입자성장의 속도는 훨씬 빨라지고 있음을 알 수 있다. 700 $^{\circ}$ C-45초의 미세조직은 이미 600 $^{\circ}$ C-140초의 경우보다도 입자크기와 치밀화가 훨씬 증가되었으며 700 $^{\circ}$ C-55초 이후에는 입자성장과 치밀화의 증가율이 상당히 둔화됨을 알 수 있다. 소성시간이 80초 일 때 입자의 평균 크기는 약 3.6 $\mu$ m로 확인되었다. 800 $^{\circ}$ C와 900 $^{\circ}$ C에서 소성한 시편의 미세조직 변화를 각각 (c)와 (d)에 나타내었다. 800 $^{\circ}$ C-10초까지는 유리용융 및 입자들의 재배열 이외에는 미세구조 발전이 거의 일어나지 않고 있으나 800 $^{\circ}$ C-30초에서는 이미 700 $^{\circ}$ C-45초와 동일한 정도의 미세구조 발전(equivalent microstructure development)이 일어나고 있음을 알 수 있다. 40초 이후에는 미세구조 발전이 둔화되고 50초에서는 입경이 약 3.6 $\mu$ m로 확인되었다. 900 $^{\circ}$ C에서는 5초 동안에 상당한 정도의 소결이 진행된 것을 알 수 있으며, 이미 900 $^{\circ}$ C-20초에서는 800 $^{\circ}$ C-90초와 동등한 미세구조를 보여주고 있다. 900 $^{\circ}$ C-20초와 25초의 조직에서 보는 바와 같이 고온의 경우에는 급격한 입자성장으로 인하여 소결도중 생성된 고립기공들이 그대로 잔류하게 되어 낮은 온도에서 소성했을 경우와는 달리 미세조직이 불균일함을 알 수 있다. 이는 후막도체의 저항값을 증가시키는 요인으로 알려져 있다[12].

그림 2의 미세구조로부터 각각의 소성온도에서 동등한 입자크기 및 표면밀도를 갖는데 소요되는 시간을 그림 3에 나타내었다. 그림에서 각 선상의 점들은 각각의 온도에서 미세구조의 발전이 동등한 단계에 이르는 시간을 나타내는 것으로 그림 2의 자료로부터 입경과 표면밀도의 관점에서 (a) 1.5 $\mu$ m/75%, (b) 2.5 $\mu$ m/90%, (c) 3.1 $\mu$ m/91% 그리고 (d) 3.6 $\mu$ m/92% 구분하였다. 즉, 600 $^{\circ}$ C-50초, 700 $^{\circ}$ C-30초 그리고 800 $^{\circ}$ C-10초까지는 식별할 만한 미세구조의 발전이 없는 영역(a), 600 $^{\circ}$ C-70초, 700-45초, 800-30초 그리고 900-10초 소성한 시편은 입경이 2.5 $\mu$ m 정도이고 표면밀도는 약 90%인 영역(b)을 나타낸다. 위 그림으로부터 온도증가에 따른 동등한 미세구조를 얻는데 요하는 시간은 거의 직선적으로 변화함을 알 수 있으며 (b)까지는 표면밀도가 급격하게 증가하나

(b) 이후에는 온도와 시간을 증가시켜도 표면밀도의 증가는 두드러지지 않고 오직 입자크기만 서서히 증가하는 것을 보이고 있다.

그림 4의 (a), (b), (c) 및 (d)에 각각 600 $^{\circ}$ C, 700 $^{\circ}$ C, 800 $^{\circ}$ C 및 900 $^{\circ}$ C에서 소성시간의 변화에 따른 입자크기와 면저항의 변화를 나타내었다. 어느 경우에도 소성 초기에는 평균 입자크기가 급격하게 증가하다가 더 이상 증가하지 않는 영역이 존재하고 있으며, 면저항값 역시 소성시간의 증가와 더불어 급격하게 감소하다가 어느 일정치로 포화되는(이후 포화시간[9]) 것을 알 수 있다. 각각의 온도에서 이러한 입자성장이 둔화되기 시작하는 시간과 저항값의 감소가 더 이상 일어나지 않는 포화시간은 비슷한 양상을 보이고는 있으나 정확하게 일치하고 있지는 않다. 즉, 입자성장의 둔화 시작시간은 600 $^{\circ}$ C, 700 $^{\circ}$ C, 800 $^{\circ}$ C, 900 $^{\circ}$ C에서 각각 70, 60, 50, 30초로 그리고 면저항 포화시간은 각각 70, 45, 30, 15초로 확인되었다. 그러나 면저항 포화시간은 그림 3의 (b)와 일치하는 것으로 보아 표면밀도가 90% 정도 도달되면 소성시간을 증가시켜도 더 이상의 치밀화를 크게 기대할 수 없으며 따라서 저항값도 더 이상 식별이 가능할 정도

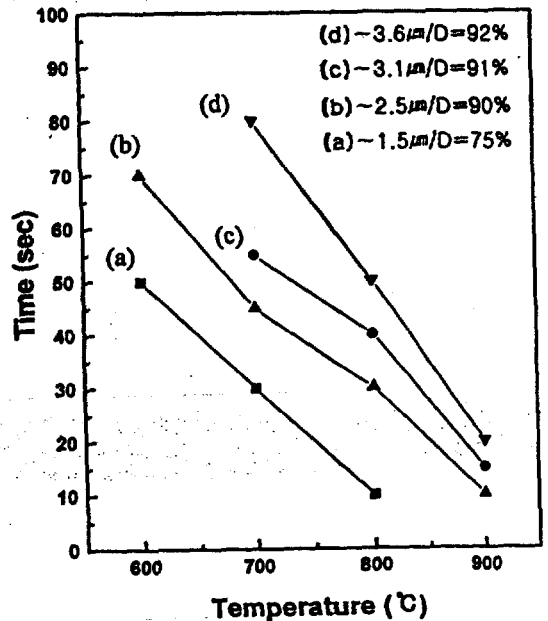


그림 3. 각각의 온도에서 동등한 미세구조를 갖는데 소요되는 시간  
Fig. 3. Time required for having equivalent microstructure at each temperature.

로 감소하지 않는 것으로 판단된다. 이는 Ag의 빠른 소결특성상 포화시간에 도달하기 전에 입자성장이 빠르게 진행되어 치밀화가 촉진되고 면저항이 급격하게 감소하나 포화시간 이후에서는 더 이상의 치밀화가 일어나기 어렵고 입자성장 만이 일어나기 때문인 것

으로 생각된다. 그러나 포화시간 이후의 입자성장은 전기저항값의 감소에 큰 영향을 주지 않는 것으로 생각된다[9].

600℃와 700℃에서 소성한 그림 4의 (a)와 (b)에서는 소성초기에 입자성장이 없어도 면저항값이 급격

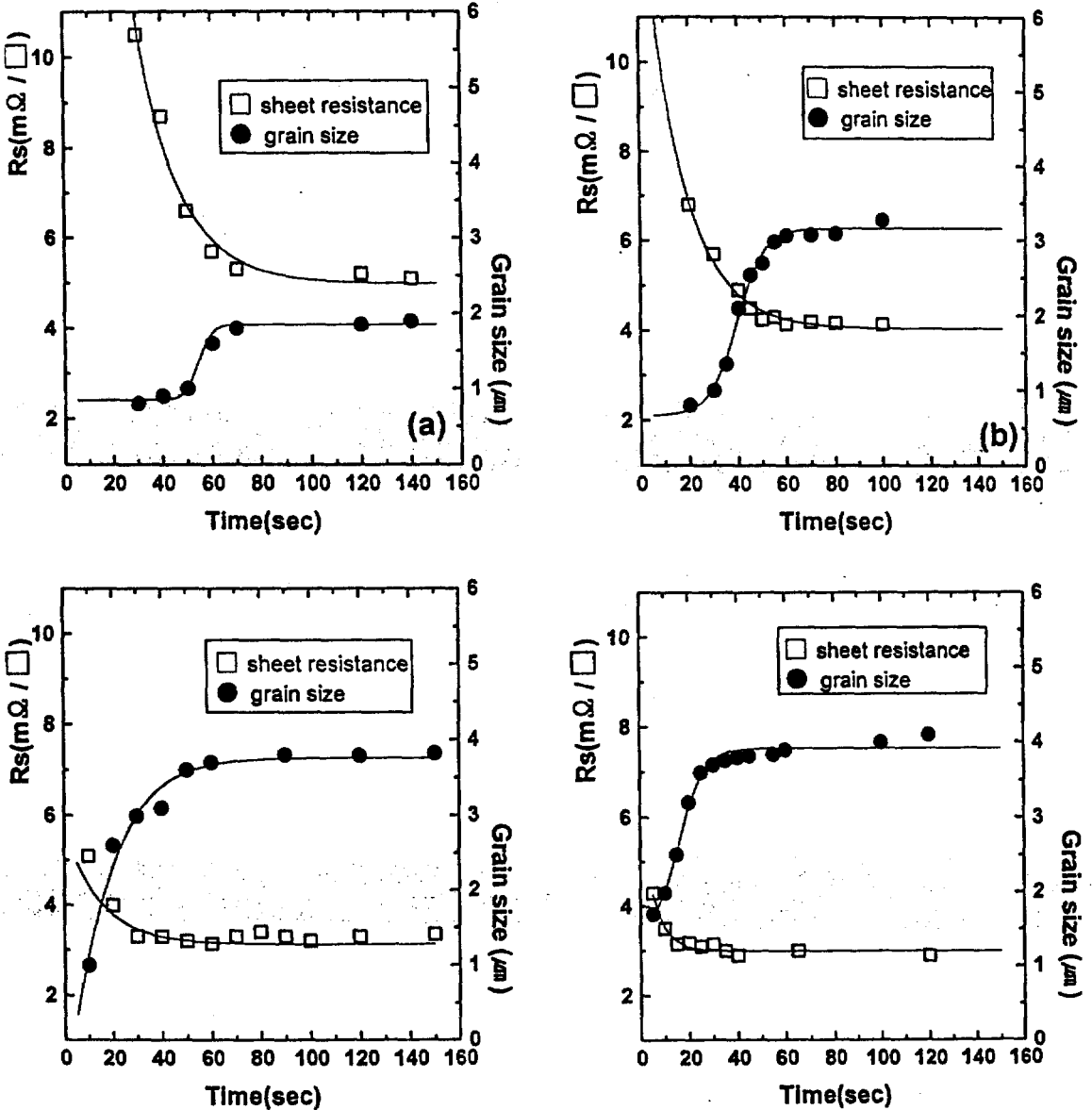


그림 4. 소성시간에 따른 입자크기 및 면저항의 변화 (a) 600℃, (b) 700℃, (c) 800℃, (d) 900℃

Fig. 4. Change of grain size and sheet resistance as a function of firing time at (a) 600℃, (b) 700℃, (c) 800℃ and (d) 900℃

히 감소하는 영역이 존재하며, 800℃와 900℃의 (c)와 (d)에서는 소성초기부터 입자들이 지수 함수적으로 성장함에도 불구하고 면저항값의 감소폭이 작게 나타났다. 이는 전기저항값이 입자크기에 의해서만 전적으로 지배되지 않는다는 것을 의미하며, 전기특성을 결정하는 요소는 입자크기 외에도 소결 정도, 기공률, connectivity, 밀도 등을 고려해야 한다. 후막도체의 전기저항과 미세구조와의 관계식은 일반적으로  $R=f(\text{grain size, density})^m$ 와 같이 표현할 수 있으나 본 연구에서는 grain coordination 개념 [13]을 도입하여 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$R = R_0 + A_1 e^{-C_g}$$

여기서  $R_0$ 과  $A_1$ 은 상수 그리고  $C_g$ 는 grain coordination으로서 이는 입자들의 접촉수(number of particle contacts)와 이면각(dihedral angle)의 함수이며 일반적으로  $C_g \propto N_c \cdot \sin\phi$  같이 나타낼 수 있다 [12]. 여기서  $N_c$ 는 입자들의 접촉수이고  $\phi$ 는 이면각이다. 따라서 전기저항은  $N_c$ 와 이면각의 함수로 표현될 수 있고,  $N_c$ 는 소결초기 입자성장이 일어나기 전에 입자들의 재배치에 의한 접촉이 많아짐에 따라 크게 증가하여 이면각에 관계없이 전기저항값을 감소시키게 된다. 또 소결이 진행되어 입자성장이 일어나면서 이면각은 커지나  $N_c$ 가 작아지므로 [12]  $C_g$ 가 한계값을 가지게 되고 전기저항값의 변화가 완만한 포화영역에 도달하게 된다. 또한 고온 소성시 치밀화의 활성화 에너지가 커서 치밀화의 속도가 빠르고 [14]  $C_g$ 의 한계값에 빨리 도달하기 때문에 그림 4의 (c)와 (d)의 저항값의 감소폭이 작게 보이는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 급속소성한 Ag 후막도체의 소성시간에 따른 미세구조의 발전단계를 관찰하고 미세구조와 후막의 전기특성과의 관계를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 온도증가에 따른 동등한 미세구조를 얻는데 요하는 시간은 직선적으로 감소하였으며 600℃-70초, 700-45초, 800-30초 그리고 900-10초 소성까지는 표면밀도가 급격하게 증가하나 그 이후에는 온도와 시간을 증가시켜도 표면밀도의 증가는 두드러지지 않고 오직 입자크기만 서서히 증가하는 것을 확인하였다.
2. 후막의 표면밀도가 90% 정도 도달되면 소성시간

을 증가 시켜도 더 이상의 치밀화를 크게 기대할 수 없으며, 저항값의 감소도 더 이상 기대할 수 없는 포화시간에 도달함을 확인하였다. 이는 Ag의 빠른 소결특성상 포화시간에 도달하기 전에 입자성장이 빠르게 진행되어 치밀화가 촉진되고 면저항이 급격하게 감소하나, 포화시간 이후에서는 더 이상의 치밀화가 일어나기 어렵고 전기저항값의 감소에 큰 영향을 주지 않기 때문이다.

3. 전기저항값과 소성시간과의 관계를 grain coordination의 개념으로 설명하였으며 전기저항은 grain coordination의 음의 값에 지수 함수적으로 변화함을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 전북대학교 1997년도 반도체물성연구소의 연구비 지원에 의하여 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] P. J. Holmes and R. G. Loasby "Handbook of Thick Film Technology". Electrochemical Pub., 1976.
- [2] R. W. Vest, "Materials Science of Thick Film Technology", J. Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 65, No. 4, p. 631, 1986.
- [3] L. C. Hoffman, "An Overview of Thick Film Hybrid Materials", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 63, No. 4, pp. 572-576, 1984.
- [4] B. D. Rowen, "The Role of Precious Metal Powders in Electronics", pp. 259-268 in Precious Metal, Pergamon Press, New York, 1982.
- [5] N. M. Davey and R. J. Seymour, "The Platinum Metals in Electronics". Platinum Met. Rev., Vol. 29, No. 1, pp. 2-11, 1985.
- [6] D. W. Hamer and J. U. Biggers, "Thick Film Hybrid Circuit Technology". Wiley Inter, New York, 1972.
- [7] W. Noorlander, "Some Aspects of Multilayer Ceramic Chip Capacitors for Hybrid Circuits", Electrocomponent Sci. Technol., vol. 5, pp. 33-40, 1978.
- [8] 이현수, 손명모, 박희찬, "온내부전극 적층 콘덴서용 글라스세라믹 유전체의 개발 및 전기적특성", 한국전기전자재료학회지, 12

- 권, 2호, pp. 118-123, 1999. 2.
- [9] 이병수, 황준연, "유리-Ag계 후막도체의 미세구조와 전기특성과의 관계", 한국재료학회지, Vol. 9, No. 7, pp. 663-669, 1999.
- [10] 구본급, 김호기, "RuO<sub>2</sub>계 후막저항체의 미세구조와 전기적성질", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 25, No. 6, p. 623, 1988.
- [11] B. S. Lee. "Glass Viscosity and Chemistry Effects on the Electrical Properties of Thick Film Resistors" Ph. D. Thesis, Purdue Univ, 1989.
- [12] 구본급, "Effect of Glass Frit and Sintering Conditions on the Microstructure and Electrical Properties in Ag and Ag/Pd Thick Film Conductors. M. S. Thesis, KAIST, 1988.
- [13] R. M. German, "Sintering Theory and Practice" Wiley-Interscience pub., pp. 32-39, 1996.
- [14] 강석중, "소결", 과학문화사, 1997.