



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2008년 2월

석사학위논문

Silver 나노입자를 첨가한 저온
소성용 무연 페이스트의 제조

*Preparation of Pb-free Silver Paste Adding
Nanoparticles for Low Sintering Temperature*

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

박 성 현

Silver 나노입자를 첨가한 저온
소성용 무연 페이스트의 제조

*Preparation of Pb-free Silver Paste Adding
Nanoparticles for Low Sintering Temperature*

2008년 2월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

박 성 현

Silver 나노입자를 첨가한 저온
소성용 무연 페이스트의 제조

지도교수 이 종 국

이 논문을 공학석사학위신청 논문으로 제출함.

2007년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

박 성 현

박성현의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 부교수 양 권 승 인

위 원 조선대학교 교 수 이 종 국 인

위 원 조선대학교 조교수 신 동 찬 인

2007년 11월

조선대학교 대학원

목 차

List of Tables	III
List of Figures	IV
ABSTRACT	VII
제 1 장. 서 론	1
제 2 장. 이론적 배경	3
제 1 절. 도전성 페이스트	3
제 2 절. 전도성 <i>silver</i> 페이스트	7
1. 전도성 금속분말	7
2. 유리 분말	8
3. 유기 용매	9
제 3 절. 나노 <i>silver</i> 입자 제조	16
제 4 절. 후막제조용 프린팅 기술	19
제 5 절. 후막전극의 응용	23
제 3 장. 나노입자 첨가량에 따른 <i>silver</i> 페이스트의 소결 및 전도특성	26
제 1 절. 서 론	26
제 2 절. 실험방법	28
제 3 절. 결과 및 고찰	33
제 4 절. 결 론	59

제 4 장. <i>Bimodal</i> 형 나노 <i>silver</i> 페이스트의 소결 및 전도특성	60
제 1 절. 서 론	60
제 2 절. 실험방법	61
제 3 절. 결과 및 고찰	63
제 4 절. 결 론	88
제 5 장. 종합 결론	89
참 고 문 헌	

List of Tables

Table 1 Sheet resistivity of metal powders

Table 2 Environmental regulation of EU³³⁾

Table 3 Kinds of organic solvents³⁴⁾

Table 4 Physical properties and requirements of organic binders⁴⁾

Table 5 Function of organic additives system for thick film paste⁴⁾

Table 6 Synthetic methods of nano powders⁴⁵⁾

Table 7 Physical parameters for printing technology⁴⁸⁾

Table 8 The composition of silver paste with nanoparticle content

Table 9 The composition of silver paste with glass content

List of Figures

Fig. 1. Printing and sintering process of conductive paste.

Fig. 2. Schematics of screen printing.⁴⁸⁾

Fig. 3. Schematics of PDP and silver electrode.⁴⁹⁾

Fig. 4. Flow chart for the preparation of silver nanoparticles.

Fig. 5. Flow chart for the preparation of silver paste.

Fig. 6. XRD pattern and FE-SEM micrograph of silver nanoparticles.

Fig. 7. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N0 Paste fired at (a) 120°C and (b) 300°C.

Fig. 8. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N0 Paste sintered at (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C and (e) a high magnification image of (d).

Fig. 9. Fraction of pores on thick film prepared from N0 Paste with sintering temperature.

Fig. 10. Sheet resistivity of thick film prepared from N0 Paste as a function of sintering temperature.

Fig. 11. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N5 Paste fired at (a) 120°C and (b) 300°C.

Fig. 12. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N5 Paste sintered at (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C and (e) a high magnification image of (d).

Fig. 13. Fraction of pores on thick film prepared from N5 Paste with sintering temperature.

Fig. 14. Sheet resistivity of thick film prepared from N5 paste as a function of sintering temperature.

Fig. 15. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N10 Paste fired at (a) 120°C and (b) 300°C.

Fig. 16. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N10 Paste

sintered at (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C and (e) a high magnification image of (d).

Fig. 17. Fraction of pores on thick film prepared from N10 Paste with sintering temperature.

Fig. 18. Sheet resistivity of thick film prepared from N10 Paste as a function of sintering temperature.

Fig. 19. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N20 Paste fired at (a) 120°C and (b) 300°C.

Fig. 20. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N20 Paste sintered at (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C and (e) a high magnification image of (d).

Fig. 21. Fraction of pores on thick film prepared from N20 Paste with sintering temperature.

Fig. 22. Sheet resistivity of thick film prepared from N20 Paste as a function of sintering temperature.

Fig. 23. XRD pattern and FE-SEM micrograph of silver nanoparticles.

Fig. 24. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N0G3 Paste fired at (a) 120°C and (b) 300°C.

Fig. 25. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N0G3 Paste sintered at (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C and (e) a high magnification image of (d).

Fig. 26. Fraction of pores on thick film prepared from N0G3 Paste with sintering temperature.

Fig. 27. Sheet resistivity of thick film prepared from N0G3 Paste as a function of sintering temperature.

Fig. 28. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N5G3 Paste fired at (a) 120°C and (b) 300°C.

Fig. 29. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N5G3 Paste sintered at (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C and (e) a high

magnification image of (d).

Fig. 30. Fraction of pores on thick film prepared from N5G3 Paste with sintering temperature.

Fig. 31. Sheet resistivity of thick film prepared from N5G3 Paste as a function of sintering temperature.

Fig. 32. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N5G6 Paste fired at (a) 120°C and (b) 300°C.

Fig. 33. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N5G6 Paste sintered at (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C and (e) a high magnification image of (d).

Fig. 34. Fraction of pores on thick film prepared from N5G6 Paste with sintering temperature.

Fig. 35. Sheet resistivity of thick film prepared from N5G6 Paste as a function of sintering temperature.

Fig. 36. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N5G9 Paste fired at (a) 120°C and (b) 300°C.

Fig. 37. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N5G9 Paste sintered at (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C and (e) a high magnification image of (d) and (f) EDS analysis on the region, marked with an asterisk, in picture of (e).

Fig. 38. Fraction of pores on thick film prepared from N5G9 Paste with sintering temperature.

Fig. 39. Sheet resistivity of thick film prepared from N5G9 Paste as a function of sintering temperature.

ABSTRACT

Preparation of Pb-free Silver Paste Adding Nanoparticles for Low Sintering Temperature

Park, Sung-Hyun

Advisor : Prof. Lee, Jong-Kook, Ph.D.

Dept. of Advanced Materials Engineering,

Graduate School of Chosun University.

Thick film technologies are used in several fields. Numerous types of electronic, mechanical, chemical and energy supply device are currently fabricated using thick film deposition processes. Thick film system of metal-glass-organic composite has been used to produce printed circuits because of their speed and repeatability in the electronic industry.

Silver powders are used in electronics due to unique properties of high electrical and thermal conductivity. Silver paste containing PbO-based glass has been commonly used in microelectronic packages because silver has high electrical and thermal performance. Silver thick films with PbO-based glass are used extensively for making electrical contacts in silicon solar cells, hybrid circuits and other devices owing to their excellent electrical properties.

The PbO-based glass plays a role in achieving densification of silver

paste at low sintering temperature. In recent years, the PbO-based glass has been restricted because it is hazardous to health and environment. Thus, there have been intensive works on preparation of silver paste with Pb-free glass compositions such as Bi₂O₃-based, ZnO-based, and P₂O₅-based, respectively. However, the paste with Pb-free glasses requires high sintering temperature to obtain the high density and compatible conductivity, compared with the PbO-based paste.

In this study, Pb-free silver paste for low sintering temperature was prepared in order to overcome poor densification of Pb-free silver paste using nanoparticles as a sintering aid. The nanoparticles having high surface energy can assist the densification at low sintering temperature. For the preparation of silver paste, the amount of nanoparticles and Pb-free frit was changed to investigate the effects of nanoparticles and Pb-free frit on microstructure and sheet resistivity of the films.

Pb-free silver paste was prepared from two commercial silver powders (0.8 μm and 1.6 μm in size) and lab-synthesized nanoparticles (30–50 nm in size) by a chemical reduction method using surfactant. Silver particles with 5 wt%, 10 wt% or 20 wt% of the nanoparticles and its corresponding commercial silver powder were prepared. Then, 3 wt%, 6 wt% or 9 wt% of Pb-free frit (Bi₂O₃-based) was added to the mixed powders. Thick films of silver were prepared by a screen printing on an alumina substrate and the films were sintered at 400°C to 550°C. The effects of nanoparticles, Pb-free frit, and sintering temperature on microstructure and conductivity of silver paste were investigated.

The degree of densification was important to improve the conductivity of silver thick film. The nanoparticles presented at the neck of micron-sized grains led to better interconnection and less amount of residual pores, i.e., the nanoparticles assist good conductive network at low temperature. However, excess amount of nanoparticles (>10 wt%) formed agglomerates

at neck and free surface of micron-sized grains. As a result, in case of N5 Paste with 5 wt% of nanoparticles, the films had better microstructure and lower sheet resistivity than those of pastes with 10 wt% of nanoparticles or 20 wt% of nanoparticles. The glass frit also enhanced densification of the films by liquid phase sintering. However, the optimum amount of glass frit, 6 wt% in this study, should be used for dense microstructure since excessive content (9 wt%) provoked low conductivity due to formation of glass phase separated from particle network.

Improvement of microstructural network by densification resulted in excellent conductivity of the sintered thick films. When films were prepared by N5G6 Paste with 5 wt% nanoparticles and 6 wt% glass frit, a minimum sheet resistivity of $2.5 \mu\Omega\text{cm}$ was obtained at sintering temperature of 550°C . It can be concluded that the silver paste obtained in this study can be a good substance for electronic devices, which could be extensively applied in microelectronic.

제 1 장. 서 론

최근 전자산업에서 응용범위가 확대되고 있는 후막재료 기술은 박막기술에 비하여 경제적이며 신뢰성이 높고, 경박단소의 부품을 제작할 수 있어 주목을 받고 있다.¹⁾ 후막기술은 다층세라믹 기판, 혼성회로 부품, 칩부품 뿐만 아니라 디스플레이 소자, 센서에 이르기까지 핵심기술로 사용되어 왔다.^{2,3)} 전자부품의 경박단소화 및 표시소자에 응용이 활발하게 됨에 따라서 후막기술의 미세패턴화, 다층화, 대면적화, 저온 공정화가 요구되고 있는데, 이에 따른 후막기술의 고도화가 요구되면서 도전성 페이스트에 대한 많은 관심이 모아지고 있다.⁴⁻⁶⁾

도전성 페이스트는 세 종류의 재료인 도전성 filler, 유리분말인 frit, 용제인 vehicle 등으로 구성된다. 도전성 filler는 금속 분말로 전극의 도전경로를 형성하고, 유리분말 frit은 도전성 filler를 기판에 고착시키기 위한 것으로 일정온도 이상에서 용용되는 유리분말이며, 마지막으로 용제인 vehicle은 도전 filler와 유리분말 frit을 혼합 및 분산시켜 인쇄 작업성을 부여하는 역할을 한다.⁷⁻⁹⁾

도전성 filler로 사용되는 금속분말 중에서 silver 분말은 도전성이 양호하고 화학적으로도 안정하므로 신뢰성이 높은 전자공업에서 가장 많이 사용되고 있다.¹⁰⁾ 일례로, PbO계 유리분말을 사용한 silver paste는 높은 전기 및 열 전도성을 가져 실리콘 태양전지, 혼성회로 그리고 여러 다양한 전자부품 패키징에서 분야에서 광범위하게 사용되고 있다.^{11,12)}

전자부품의 패키징에서 사용되는 유리질 재료는 가격이 저렴하고, 유전성, 절연성, 내 화학성 등이 다른 재료에 비해 우수한 편이므로 기판에 접착 및 일체화시키는 데 많이 이용되고 있다.¹³⁻¹⁸⁾ 이러한 유리질 재료는 접착시 고열로 인한 소자와의 반응을 억제하기 위해서 저용점화가 필수적이며, 피접착제와 열응력 발생을 막기 위해서 재료간의 열팽창 계수의 정합도 필요하다. 이외에도 피접착제와의 기밀성과 화학적 안정성 등이 요구된다.^{19,20)}

그러나 향후 환경 유해성 물질에 대한 규제가 심해질 것으로 예상됨에 따

라 현재 주로 사용되고 있는 납 성분의 저융점 유리는 점차 규제가 강화되어 사용이 억제될 것으로 보인다.²¹⁾ 그 동안 납이 주성분인 저융점 유리의 경우, 그 융점이 약 400-500°C로 저온에서 용착이 가능하여 모든 전자 패키징 분야의 중심을 이루고 있으나, 납성분이 인간에게 해로우므로 이를 대체할 수 있는 새로운 저융점 유리질재료의 개발이 진행되어 왔다.^{22,23)} 그러나, 무연의 유리를 함유한 페이스트의 경우 기존의 납함유 저융점 유리를 함유한 페이스트에 비해 기관과의 접착 및 전극형상의 정도 등 물성이 떨어진다.^{24,25)}

한편, 유연한 디스플레이, RFID, 태양전지등 차세대 전자 제품들이 보다 공정 비용이 저렴하면서도 대면적, 경량, 저가를 실현할 수 있는 연구가 진행되고 있다. 이러한 연구 중의 하나는 나노소자를 개발하는 것인데, 나노소자를 이용할 경우 정보산업용 핵심부품의 대용량화, 다기능화, 초소형화, 초고속화가 가능한 것으로 알려져 있다.²⁶⁾

따라서 본 연구에서는 친환경적이면서 대면적 PDP를 비롯하여 각종 전자 기기에 전자소재로 응용하기 위해 나노입자가 갖는 높은 표면에너지를 활용하고,²⁷⁻²⁹⁾ 저온 소성이 가능한 무연 silver 페이스트의 제조를 연구의 주된 목적으로 설정하였다. 이를 위해 액상환원법을 이용하여 나노 silver 입자를 제조하였고, 소결조제로서 무연 silver 페이스트에 첨가를 하였다. 저온 소성용 후막은 스크린 프린팅하여 제조하였으며, 나노입자의 첨가량과 온도에 따른 후막의 미세구조 및 비저항 특성을 조사하였다. 또한 유리분말의 액상소결 구동력을 이용하여 치밀한 미세구조와 낮은 비저항 특성을 갖는 후막을 제조하고자 하였으며, 아울러 첨가량에 따른 미세구조의 변화 및 전도특성을 고찰하였다.

제 2 장. 이론적 배경

제 1 절. 도전성 페이스트

도전성 페이스트란 도전성을 지닌 인쇄잉크, 도전성을 지닌 도료등과 같은 코팅재료와 두 가지의 면을 서로 밀착시키는 도전성의 접착제와 같은 일련의 제품군을 칭하는 말로, 듀폰에서 처음 개발하여 초기에 전세계 시장을 점유하고 있었으나 1955년에 일본의 전기통신연구소에서 도전성 접착제와 도료를 개발하여 제품화하면서 제조사가 증가하기 시작하였다. 최근의 전기, 전자 부품에는 플라스틱을 비롯하여 고품 carbon, 수정, 세라믹 등 열에 약하거나 납땀을 할 수 없는 재료가 증가하고 있는데, 도전성 도료 및 접착제는 이러한 재료에 대하여 매우 효과적으로 사용될 수 있다.

또한 PC, membrane touch switch, 전자 계산기, 전자 시계, 전자 카메라, 휴대폰 캠코더 등에서는 IC(integrated circuit), LSI(large scale integrated circuit)의 소자를 사용하여 약한 전류로 기능을 발휘할 수 있는데, 이들 제품은 소형화, 박막화, 경량화의 추세로 가고 있어, 점점 도전성 도료 및 접착제의 응용 범위가 확대되고 있다. 이러한 도전성 페이스트의 인쇄 및 소성공정을 Fig. 1에 도식적으로 나타내었다.

도전성 페이스트에는 물리적 특성, 전기적 특성, 인쇄특성 이외에 경시적 안정성(내열성, 내습성) 등이 요구된다. 그 요구특성은 각 용도에 따라서 다른데, 고온 소성형의 도체 페이스트에서는 접착강도의 열화특성, 납땀 습기성, 내납땀 침식성 등 3가지의 특징이 필요하다. 반면 저항 페이스트에서는 레이저 트리밍 후 특성의 안정성, 저항값의 재현성 및 온도계수의 성능이 요구된다. 후막 페이스트에는 다음과 같은 요구사항들이 있다. 정밀 인쇄성, 기관과의 밀착성, 납땀성질, silver 이온의 migration(은 이온의 이동을 따라가면서 절연되어 있던 물질의 표면에 전류가 흐르는 현상), 부하특성, 내고전압성, 내마모성, 내

습성, 고온방지, 내기후성 등이 대표적 요구 특성이다.

도전성 페이스트는 사용하는 경화조건에 의해서 고온 소성용과(후막 페이스트), 저온 경화건조용(수지형), 그리고 이방 전도성 페이스트로 구분할 수 있다.

1) 저온형 도전성 페이스트(유기형 또는 폴리머형)

저온형 도전성 페이스트는 내부에 분산된 filler가 건조·경화와 함께 3차원적으로 연쇄구조를 만들고, 이것을 통하여 전류가 흐른다. 바인더는 도막을 기재에 밀착시키고 filler의 위치를 고정시켜 안정한 도전성이 얻어지게 한다. filler 입계에서의 전자이동에 대한 이론으로는 직접접촉, 터널효과, 열전자 복사 등 여러가지 이론이 있다. 도전성 filler 재료로는 각종 금속, 금속산화물, 카본블랙, 흑연 등이 사용되며, 바인더로서는 고분자 재료가 사용된다. 무 용제형도 있지만, 대부분 도포를 위한 유동성을 유지하기 위해서 용제로 유기용제를 사용하며, 기타 분산제 등의 첨가제도 포함시키는 경우가 많다. 따라서, 용도마다 특화한 제품군이 있으며, 적용되는 기재에 따라 수지의 종류를 선택하는 것이 일반적이다. 인쇄 회로 기판(printed circuit board)에 회로를 형성 시키거나 flexible 기판(PET film등)에 carbon 또는 silver로 회로 또는 접점을 형성시키는 membrane touch switch, tantalum condenser(초 저 등가저항을 갖는 콘덴서)의 전극형성, 각종 flat chip의 di attach bonding용으로 사용된다.

2) 고온형 도전성 페이스트(무기형, 유리분말형)

고온형 도전성 페이스트에서는 도포된 페이스트 내의 불연속 filler가 고온에서 소성되는 과정에 서로 용착하여 금속단체에 가까운 연속피막이 형성되고, 이것을 통하여 전기가 통하게 된다. 이 경우 기재에의 밀착은 첨가된 유리프리트가 고온에서 용융하였다가 고화되면서 이루어진다. 도전성 filler, 1차 binder, 2차 binder, 용제 등으로 구성된다. 1차 binder는 도전 filler와 2차 binder가 잘 혼합 분산되도록 하여 도장 작업성을 원활하게 하는 역할을 수행한다. 1차 binder는 300-400°C에서 연소되기 때문에 연소 후에 carbon이 잔존하지 않는 아크릴 수지가 사용되고, 2차 binder는 도전 filler를 기재에 고착시키기 위한

것으로 300°C 이상에서 용융하는 유리분말이 사용된다. 도전성 filler는 보통 귀 금속이나 희토류 금속이 사용되지만, 환원 분위기에서 소성하는 경우에는 비금속도 사용이 가능하다. 기능면에서 보면, 도막은 filler가 용착하여 얻어지고, 기재와의 밀착은 유리분말의 점착을 통하여 얻어진다. MLCC(multi layer ceramic condenser) 등의 ceramic condenser와 hybrid IC(혼성 집적회로), 자동차 뒷유리 열선 등에 사용되고 있다.

3) 이방 도전성 페이스트

일정방향으로는 전류가 흐르며 그 외의 방향으로로는 전류가 흐르지 않도록 도막을 형성시키는 페이스트를 말한다. 이방 도전성 페이스트의 경우에는 전극과 필러가 직접 접촉하여 전류가 통한다. 수지 중에 특정 비율로 도전성 filler가 분산되어 절연성인 페이스트에 전극으로 압력과 온도를 가하면 도막이 형성된다. 이때 도막의 두께 방향만으로 도전성이 생겨, 서로 대응하는 전극 간에는 도통(道通)을 확보할 수 있지만, 나머지 방향으로로는 절연성이 존재하게 된다. 요구되는 기능은 이방 도전성과 전극간의 접합으로 대부분이 LCD의 OLB(out leader bonding)용으로 사용되고 있다. 종류로는 이방 도전성 필름(ACF : anisotropic conductive film), 이방 도전성 페이스트(ACP : anisotropic conductive paste), 이방 도전성 접착제(ACA : anisotropic conductive adhesive)가 있으며 이방 도전성의 95% 이상은 필름형태로 사용되고 있다.

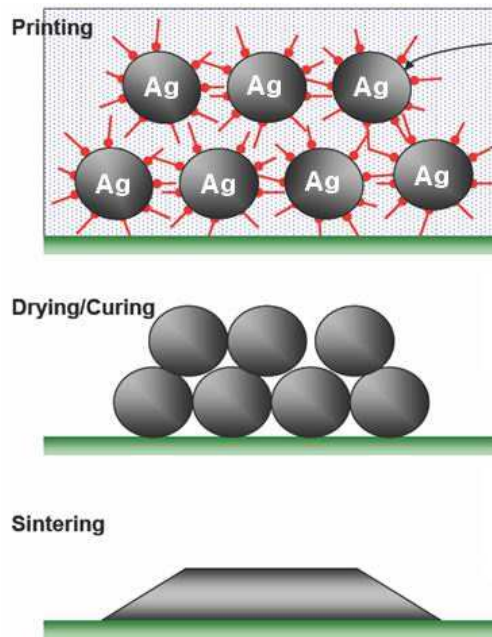


Fig. 1. Printing and sintering process of conductive paste.

제 2 절. 전도성 silver 페이스트

전도성 silver 페이스트는 응용분야에 따라 서로 다른 물성이 요구되어지는 데, 우수한 전기적 특성뿐만 아니라 균일한 인쇄특성, 기판에 대한 접착력, 외부 마찰에 대한 내마모성, 내후성(내열성, 내습성), 각종 유기용제에 대한 내화학성이 필요하다. 또한 실장배선용 페이스트의 경우에는 접착강도의 열화특성이 중요하며, 저항값의 재현성 등이 확보되어야 한다.

기판에 대한 접착력, 내마모성, 내후성, 내화학성 등은 유리분말 frit 및 용매 vehicle에 의해 조절되는 경우가 많으며, 전기적 특성 및 균일한 인쇄특성, 저항값의 재현성 등은 전도성 금속분말 filler의 종류(Table 1)에 의해 결정되어진다.

1. 전도성 금속분말

금속재료는 공기 중에서 안정한 gold, silver, platinum 등의 귀금속류가 주로 사용되어 왔으나 최근에는 저가격화를 위해 copper, nickel 등의 금속 미립자도 사용되고 있다.

silver는 높은 전도성과 신뢰성의 금속분말로 귀금속 중에서는 가격이 싸기 때문에 전도성 페이스트에 가장 많이 사용되고 있다. 0.1 μm 정도의 미세분체로 가공해도 통상의 분위기에서는 산화되지 않는다. 저온형 페이스트에 사용하는 silver 분말로는 보통 플레이크 상으로 가공된 것이 사용되며, 이 형태는 입자간의 접착력을 증가시키고, 전기저항을 내리는 효과가 있다.

gold는 silver와 유사하게 화학적으로 안정하여 반도체의 접합을 위한 실장 배선으로 상용화되어 있으며 현재는 50 μm 정도의 후막으로 사용되고 있다. 프린팅 방식을 개선함으로써 이를 5 μm 정도의 박막으로 두께를 제어하게 되면 유연성이 부여되기 때문에 유연한 모듈을 형성할 수 있게 된다.

copper는 전도성이 silver 다음으로 양호하고, 가격이 저렴하여 프린트 배선 재료로 많은 기대를 모으고 있지만 쉽게 산화되기 때문에 공기 중에서 미립자의 표면에 전기저항이 높은 산화물 형성되는 문제가 있고, nickel도 유사한 문제를 가지고 있으며 이러한 금속입자 사용 시에는 입자 표면처리와 바인더 선택이 매우 중요하다.

전도성 carbon 소재는 금속 페이스트에 비해 낮은 전도특성을 나타내지만 화학적·물리적으로 안정하고, 가격이 저렴하여 silver 페이스트의 보호, 접착용, 정전기 설드 등에 사용되고 있다.

2. 유리 분말

전기, 전자산업이 급속하게 발전함에 따라 이에 대응하여 각종 전자부품의 기능유지를 위해 기밀 접착에 사용되는 봉착용 유리분말도 크게 발전되었다.³⁰⁾ 이러한 전자산업에 적용되는 유리 재료는 display panel 접착용, 패시베이션(반도체 칩표면에 보호막을 씌움)용, 후막회로용, ferrite 자기 헤드용 등으로 다양하며, 또한 각종 IC chip과 기판의 접착을 위한 패키징 유리에 대한 연구도 활발하게 진행되고 있다.³¹⁾ IC 접착용 유리는 전기 절연성, 내습성, 내열성 등이 유기고분자나 금속에 비해 우수하기 때문에 초기에 진공관 봉착재료로 사용되었으나, 전자 패키징 분야의 발전에 따라 그 용도가 확대되고 있다.³²⁾

한편, PDP의 주요 소재중 하나인 투명 유전체 재료로 전도성 페이스트에 사용되는 유리분말의 주성분인 PbO는 자체 또는 유리분말 내에서는 안정한 물질이나, 이들 PbO 함유 재료가 그대로 폐기될 때에는 이들이 폐수 중의 산 또는 알칼리 용액과 화학반응을 일으키게 되어 토양 및 수질 오염에 의한 환경오염을 유발시키는 문제점이 있다. 최근 EU(European Union)의 주요 환경관련규제(Table 2)로 인하여 Pb-free계 유리분말의 개발이 활발히 진행되고 있다.

이와 같이 PbO 함유의 저융점 유리분말 소재를 친환경의 Pb-free계로 대체하기 위한 대체물질 중 대표적인 예로 Bi₂O₃계 유리분말을 들 수 있다. Bi₂O₃계

의 경우 기존의 PbO계가 나타내었던 유리전이 온도(450-470°C)와 유사한 전이 온도를 얻을 수 있다. 그러나 Bi₂O₃계는 저융점이면서 유전율도 10-12로 양호하지만 재료비와 공정비가 높은 단점을 가지고 있어 이에 대한 개선이 필요한 실정이다.

또 다른 PbO 대체 조성으로는 B₂O₃와 SiO₂를 유리형성제로 도입하는 B₂O₃계를 들 수 있다. 이 계의 경우 유리전이점이 500°C 이상이고 연화점이 620°C로 상용 PbO계 보다 열적 특성이 높게 형성됨을 알 수 있다. 그러나 이들 알칼리 원소를 도입할 경우, 전극과의 반응성을 일으킬 수 있는 가능성이 있다. 또 다른 PbO대체 조성으로서, P₂O₅를 유리형성제로 하는 인산염 유리계가 개발되고 있으며, 이밖에도 BaO계, ZnO계 등이 개발되고 있다.

3. 유기 용매

용매란 유기 바인더를 용해하고 인쇄성을 부여하여 점도를 조절하여 주는 역할을 한다. 가장 일반적인 용매는 석유에서 정제한 탄수화물 화합물로서 분자내의 수소와 탄소원자들의 배열방법에 따라 지방족 용매와 방향족 용매로 구분된다. 지방족 용매는 일반적으로 낮은 용해도를 나타내며, 반면 방향족인 경우 비교적 높은 용해도를 나타내는데, 용해도가 높은 용매를 사용한 경우에는 침전 생성이 방지된다.

이러한 용해도를 포함하여 용매에서 가장 중요한 특성들은 용매의 형태, 휘발점, 휘발속도, 발화점, 냄새, 독성, 표면장력 등을 들 수 있다. 이에 요구되는 특성은 점도의 안정성을 위하여 휘발온도가 높아야 되고 수지에 대한 용해도가 커야만 바람직하다. 따라서 제조할 바인더의 특성 및 수지의 종류에 따라 그 선택을 신중히 해야 하며, 페이스트 제조 후의 건조, 소성 등의 공정에 영향을 주므로 원하는 바인더의 특성 페이스트 제조 공정을 고려하여 용제를 선택하여야 한다(Table 3).

유기 바인더는 용매에 용해된 후 점성을 부여하여 특정한 점성을 얻을 수 있게 하며, 페이스트의 건조 후에 결합력을 주는 역할을 한다. 따라서 유기 바인더는 용매에 잘 용해하고 인쇄성이 우수한 것이 바람직하다. 대부분 바인더는 인쇄면의 도막강도를 증진시키지만 형광체 바인더의 경우에는 형광체 이외의 무기물이 전혀 첨가되지 않는 경우가 많아 도막 강도를 증진시키기 보다는 인쇄 특성에 비중을 두어 바인더 선정에 신경을 써야 한다. 또 아무리 좋은 바인더라 할지라도 용제의 용해도가 높지 않으면 사용 할 수 없다. Table 4에는 유기 바인더계의 종류, 특성을 나타내었다.

유기 첨가제로는 다양한 종류가 사용되는데 그 기능에 따른 종류를 Table 5에 나타내었다. 첨가제를 선택할 시에는 사용하고 있는 유기재료와의 양립성을 고려해야 하며, 장기간 보관할 때에도 화학반응이나 변성이 발생하지 말아야 한다. 일반적으로 후막재료에 분산제, 요변성 첨가제, 가소제, 흐름성 조절제 등을 첨가하게 되는데, 요변성 첨가제는 용해된 고분자에 극성을 갖는 기능기와 결합하여 3차원적으로 겹화를 촉진시켜준다. 특히 미세패턴을 구현하고자 하는 경우 이러한 현상이 요구되기 때문에 적절한 요변성 첨가제의 선택과 첨가는 매우 중요하다. 분산제는 고체의 표면에 부착되어서 계면에너지를 낮춰 점도를 저하시키고, 이로 인하여 고체함량을 높으면서도 균일한 후막재료를 얻을 수 있게 한다.

Table 1. Sheet resistivity of metal powders

	Ag	Cu	Au	Al	W	Fe	Pt	Pb
Sheet resistivity ($\mu\Omega$ cm)	1.6	1.6	2.4	2.7	5.2	9.6	10.6	22.0

Table 2. Environmental regulation of EU³³⁾

Regulation	Effectuation	Contents
ELV ¹	2003. 7. 2007.	Prohibition of Pb and Hg in auto parts Recycling to 85 wt%
RoHS ²	2006. 7.	Prohibition of electronic devices including Pb and Hg
WEEE ³	2007.	Recycling of home electronics from 50 to 80%

¹End of Life Vehicles Directive (ELV)

²Reduction of Hazardous Substance (RoHS)

³Waste in Electrical and Electronic Equipment (WEEE)

Table 3. Kinds of organic solvents³⁴⁾

Abbreviation	Trivial name	Upac name	Molecular weight	Boiling point	Coefficient of viscosity	Structural formula
Cellosolve	Ethyl Cellosolve	2-Ethoxyethanol	90.12	135.6	2.05	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$
BC	Butyl Cellosolve	2-Butoxyethanol	118.17	170.2	3.15	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_9$
EA	Ethyl Acetate	Ethyl Acetate	88.07	77.1	0.449	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
CA	Cellosolve Acetate	2-Ethoxyethyl Acetate	132.6	156.3	1.025	$\text{CHCOOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$
ECA	Carbitol Acetate	Diethylene Glycol monoethyl Acetate	176.2	217.4	2.8	$\text{CHCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_5$
BCA	Butyl Carbitol Acetate	Diethylene Glycol monobutyl ether Acetate	204.25	246.8	3.56	$\text{CHCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_4\text{H}_9$
ECR	Carbitol	Diethylene Glycol monoethyl ether	134.17	202	3.85	$\text{H}_5\text{C}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{H}$
BCR	Butyl Carbitol	Diethylene Glycol monobutyl ether	162.23	230.4	6.49	$\text{H}_9\text{C}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{H}$
α -Terpineol			154.24	219		$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$

Table 4. Physical properties and requirements of organic binders⁴⁾

	Cellulose type	Acrylic type	Vinyl type
	Ethyl cellulose, EHEC, EHC	PAA, PMA, PEMA, PMMA	PVB, PVA, PUA
Physical properties	Solubility, Stability, Purity, Tensile strength Glass temperature, Thermal pyrolysis, Thermal behavior, Toxicity		
Requirement of binder	Well dispersion, Resin solubility, Viscosity stability Chemical stability, Printability		

Table 5. Function of organic additives for thick film paste⁴⁾

Additives	Function	Products
Dispersing agent	Dispersion, Wetting	Sterox
Wetting agent	Powder dispersion	Triton
Coalescing agent	Leveling	Texanol
Thixotropic agent	Flow control	Thixatrol ST
Tackifier	Flow control	Rosin ester
Plasticizer	Tackiness	BBP
Deforming agent	Flexibility	Nopco ND
	Prevention of pinhole	

제 3 절. 나노 silver 입자 제조

최근 전자, 정보통신 및 생명공학 산업의 급속한 발전으로 나노기술에 대한 관심이 높아지고 있다. 나노입자란 1 nm에서 100 nm 정도의 크기를 갖는 극미세 입자를 말한다. 특히 나노입자로 세라믹, 금속 등의 물질을 제조하면 기존의 물질과는 달리 경량, 고강도, 고인성 등의 우수한 특성을 지니게 되며, 또한 이 전과는 다른 새로운 전기적, 광학적, 자기적 특성 및 광전특성을 발현 시킬 수 있다.

나노입자는 기존 물질에 비해 현저히 증가된 비표면적을 가진다. 이러한 높은 비표면적 때문에 기존 물질과는 다른 표면효과를 가지게 되는데, 표면에 위치한 분자의 비율이 상대적으로 높기 때문에 나노입자들은 기존 물질에 비해 높은 표면에너지를 나타내게 된다. 이러한 표면효과로 인해 나노입자는 촉매의 표면반응에서 보이는 표면활성, 녹는점 감소, 저온 소결성 등의 성질을 가지게 된다.³⁵⁾

일반적으로 사용되는 나노입자 제조 방법에는 기상을 이용한 방법,^{36,37)} 액상을 이용한 방법³⁸⁻⁴⁰⁾과 기계적 화학합성 방법⁴²⁻⁴⁴⁾으로 나눌 수 있는데, 나노 분말의 합성 방법을 분류하면 Table 6과 같다. 물리적 방법⁴⁶⁾에는 기계적으로 덩어리(bulk)를 고 에너지로 분쇄하여 나노미터 크기까지 작게 하는 방법, 열 혹은 전자빔 등 높은 에너지를 가하여 대상 물질을 녹인 후 증발 응축시켜 100 nm 이하의 분말을 얻는 방법 등이 있다.

기상합성 공정은 증발된 원자들이 응축하면서 주변의 가스 분위기에 따라 금속, 세라믹, 질화물, 탄화물 등과 같은 다양한 형태를 합성할 수 있으며, 물질을 증발하는 에너지만을 필요로 하기 때문에 경제적인 공정으로 여겨지고 있으며, 분말의 순도, 크기 및 특성을 쉽게 제어할 수 있다는 장점이 있다. 기상 반응법은 한 가지 이상의 기체 물질을 원료(gas-type precursor)로 사용하여 분말을 합성하는 방법이다. 기상합성법의 종류로는 가스 응축법(inert gas

condensation method), 에어로졸법(aerosol method), CVC법(chemical vapor condensation method), 전기폭발법(wire electrical explosion method), 플라즈마 방전법(plasma method) 등이 있다. 기계적 화학합성 방법(mechanochemical processing)⁴⁷⁾ 상온 또는 상온 근처에서 혼합 원료 분말의 기계적 활성화(mechanical activation)를 통해 화학반응이 일어나 나노구조 또는 나노 입자크기를 갖는 금속 및 세라믹 분말과 이들의 복합분말(composite powder)을 합성하는 방법이다. 고에너지 볼밀링을 주로 이용하는 일반적인 기계적 합금법을 세분화하면, 2종류 이상의 혼합 원료분말을 밀링하는 경우는 주로 기계적 합금화라 부르고, 순 금속, 금속간 화합물 또는 미리 합금화된 분말을 단순히 분쇄하는 공정은 mechanical attrition 혹은 mechanical milling이라고 부르며, 특히 이 과정 중에 화학반응을 동반하는 경우는 reaction milling 혹은 mechanochemical processing이라 부른다.

화학적 방법은 화학반응을 이용하여 핵 생성시킨 후 원하는 크기까지 성장시켜 나노 분말을 제조하는 방법이다. 90년대 초부터는 나노구조 및 나노크기를 갖는 금속, 세라믹 및 복합재료 분말의 합성에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 화학 반응을 이용한 나노분말 합성은 화학반응에 수반되는 에너지를 활용할 수 있으므로 적은 에너지 투입으로 합성이 가능하며 합성 반응속도가 빠르고 균일한 반응제어가 가능한 장점이 있다. 이 중에서 액상 중에서 화학반응을 이용하는 액상 반응법은 세라믹 원료 분말의 합성법으로 가장 폭넓게 이용되고 있는 방법이다. 화학 반응을 이용한 분말제조 공정의 종류로는 졸-겔법, 수열합성법, 침전법, 에멀전법, 열분해법 등이 알려져 있다. 이러한 방법들은 나노 스케일인 원자나 분자 단위로 화학적인 반응을 설계함으로써 원하는 나노 분말을 얻고자 하는 공정이다. 각각의 공정은 나노 분말 합성에 대한 장단점을 가지고 있으며, 원하는 나노 분말의 합성에 적합한 공정을 선택하는 것이 필요하다.

Table 6. Synthetic methods of nano powders⁴⁵⁾

	Synthetic method	Synthetic materials
Physical method	Gas evaporation	TiO ₂ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , SnO ₂ , ZnO, Fe ₂ O ₃ , Cu-Zn, Fe, Ni
	Sputtering	Co, Fe, Ag, Cu
	Vapor evaporation	CdS, Co, Al
	Mechanical alloying	ODS alloy, CuZr, AuTi, FeTi, CuTi, NiAl, CuFe, Al
	High energy ball milling	TiC, Si ₃ N ₄ /SiC, VC
	Freeze milling	M50(high speed steel), AlON, FeAl
	Arc discharge	Ni, Fe, Co
	Cryomelting	Al, Fe, Cu
Chemical method (liquid phase)	Coprecipitation	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ , BaTiO ₃ , CeO ₂ .
	Sol-gel	TiO ₂ , SiO ₂ , ZrO ₂ , BaTiO ₃ , Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃
	Hydrothermal	BaTiO ₃ , CeO ₂ , ZnO, Fe ₃ O ₄ , ZrO ₂
	Organic thermal deposition	Pt, Pd, Au/Pd, Au/Pt, Fe, Ni, Ag, ZrO ₂ , BaTiO ₃
Chemical method (vapor phase)	Aerosol	TiO ₂ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , SnO ₂
	Vapor hydrolysis	TiO ₂ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃ .
	Chemical deposition	SiC, Si ₃ N ₄ , MgO, TiO ₂
	Chemical vapor deposition	ZrO ₂ , TiO ₂ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃
etc.	Mechanochemical	Fe, Cu, ZnO, ZrO ₂ , CeO ₂ , Al ₂ O ₃

제 4 절. 후막제조용 프린팅 기술

프린팅을 위해서는 판을 만들 필요가 있고, 제판 후 잉크를 가지고 기판 위에 인쇄하는 것이므로, 제판의 형태에 따라 볼록판, 평판, 오목판, 스크린법의 4가지 방식으로 크게 나눌 수 있다. 볼록판 제판(relief printing plate)은 잉크가 묻은 화선부가 잉크가 묻지 않은 비화선부 보다 판면이 돌출되어 있는 판으로 플렉소그래피(flexography)가 이 방식에 해당된다. 평판 제판(surface plate)은 화선부와 비화선부가 같은 평면위에 있고, 물과 기름과의 반발력을 이용해서 인쇄를 하는 판으로 오프셋(offset) 방식이 이에 해당된다.

오목판 제판(engraving plate)은 화선부가 비화선부 보다도 판면이 낮아 오목한 부분에 잉크를 부착시켜 피인쇄체에 잉크를 전이시키는 방식으로 그라비아(Gravure)가 대표적이다. 스크린 프린팅은 망목을 가진 스크린 위에 틀을 만들고, squeegee로 스크린의 망목을 통하여 잉크를 밀어내서 피인쇄체에 인쇄하는 방식이다. 잉크젯 프린팅은 노즐이 부착된 작은 통에 잉크가 들어있고, 노즐 앞에 화상의 신호에 따라 작용하는 신호전극이 있어 잉크가 기판에 분사되어 화상을 형성하는 방법이다. 각 프린팅 기술로 형성되는 화상의 두께, 선폭 및 사용되는 잉크의 점도와 생산성을 Table 7에 정리하여 나타내었다.

스크린 프린팅에 사용되는 스크린은 금속 스크린 외에도 나일론이나 폴리에스터와 같은 플라스틱 재료가 사용되고 있으며, 스크린 위에 감광재료를 균일하게 도포한 후 선택적으로 비화소부만을 광 경화시키고, 에칭하여 화소부를 형성한다. 스크린 프린팅의 잉크로는 고점도 페이스트가 필요하며, 두꺼운 필름을 형성하게 된다.

Fig. 2에는 스크린 프린팅으로 원하는 패턴을 형성하는 방법을 도식적으로 나타내었다. 스크린 프린팅은 설비가 간단하고 제판 제작이 쉽기 때문에 값이 싸고 소량의 인쇄에 적합하며, 페이스트만 적절하게 선택하면 다양한 기판에 인쇄가 가능하고 판의 유연성이 좋아 곡면인쇄가 가능하다. 해상도는 메쉬의

사이즈에 의해 결정되며, 키보드나 멤브레인 스위치 등의 전자제품에 널리 사용되고 있다.

오프셋 프린팅은 알루미늄, 아연 등의 평판상에 유성 잉크와 물의 반발력을 이용하여 프린팅하는 방식으로 프린팅된 회로는 라인이 대단히 유연하고 부드러우나 잉크의 전이가 약한 단점이 있다. 제판비가 저렴하여 달력 포스터 등 각종 인쇄물 제작에 사용되고 있으며, 전자제품의 제작에 사용된 예는 아직 드물다.

그라비아 프린팅은 평평한 비화선부에 묻어 있는 잉크를 닥터블레이드로 제거하고 예칭되어 오목한 화선부에 묻어 있는 잉크만을 기판에 전이시켜 프린팅하는 방식으로 제판 비용은 비교적 비싸지만 셀의 깊이와 면적비를 조절함으로써 패턴의 농담을 자유롭게 연속적으로 재현시킬 수 있으며, 비교적 두꺼운 피막형성이 가능하다.

플렉소그래피는 양각되어 있는 부분에 잉크를 묻혀서 이를 프린트하는 방식으로 원판으로부터 쉽게 판을 만들 수 있으며, 패턴의 주변부에 묻은 잉크가 강한 압력으로 밀려나와 윤곽이 한층 진하게 인쇄되는 경향이 있으며, 명함, 신문, 서적 등의 인쇄에 많이 사용되고 있다.

잉크젯 프린팅 매우 작은 잉크방울이 기판에 충돌하여 화상이 형성되는 비접촉인쇄(non-impact printing) 방식으로 패턴 형성은 규칙적으로 배열하는 점으로 표현된다. 잉크젯은 잉크 노즐이 막히기 쉽고 패턴의 농도가 낮으며, 작업 처리량이 낮아 생산성을 개선해야하는 단점이 있다.

Table 7. Physical parameters for properties of printing technology⁴⁸⁾

Printing technology	Thickness (μm)	Wideness (μm)	Viscosity (mPas)	Throughput (m^2s^{-1})
Screen	30-100	20-100	500-50,000	2-3
Off-set	0.5-1.5	10-50	40,00-100,000	5-30
Ink jet	<0.5	20-50	1-30	0.01-0.5
Gravure	0.8-8	75	50-200	60
Flexography	0.8-2.5	80	50-500	10

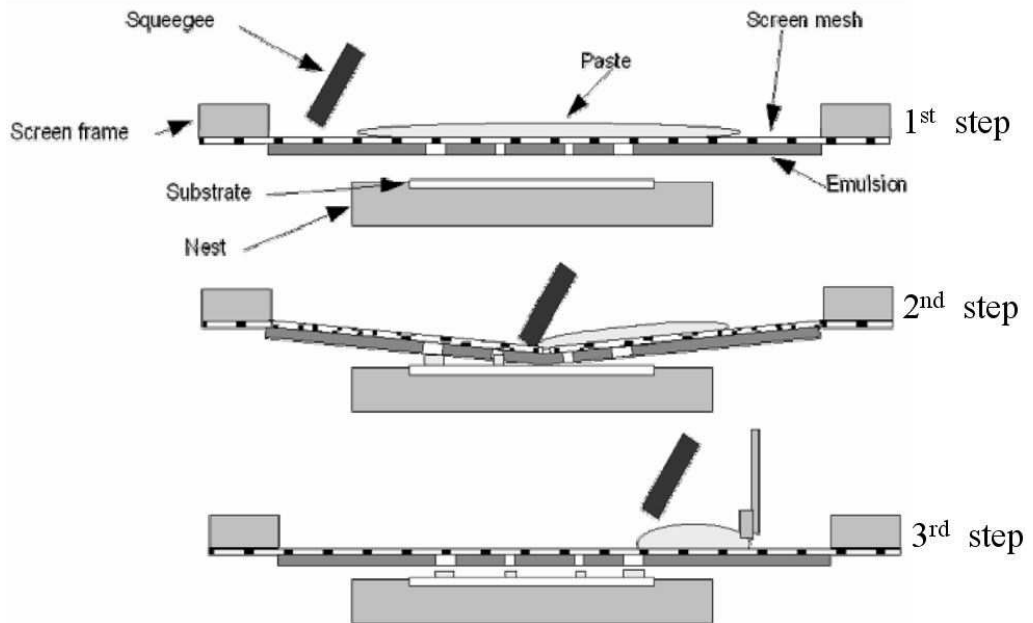


Fig. 2. Schematics of screen printing.⁴⁸⁾

1st step : The process of using paste and mesh to create images.

2nd step : A squeegee is used to force the paste through a mesh screen and onto the printable item.

3rd step : The paste is then cured (dried) creating a permanent image.

제 5 절. 후막전극의 응용

프린팅 가능한 전극 소재는 이미 IC회로 혹은 칩 접착 등의 분야와 터치패널, EL 디스플레이의 배선 전극, RFID의 안테나 등에 적용되고 있으며, 전도특성 및 패턴 해상도의 향상에 따라 smart card, 평판 및 플렉서블 디스플레이, 각종 안테나, 대면적 발열장치, 입체물의 전극, 각종 전지, PCB 기판내 각 부품, RF shielding, sensor 등 다양한 응용분야에 적용이 가능하다.

PDP(plasma display panel)는 두장의 유리를 포갠 1mm³ 이하의 좁은 공간에 작은 셀을 다수 배치하고 그 상하에 장착된 전극(+, -)사이에서, 전극에 플라즈마 형성 임계전압보다 높은 구동전압을 인가한 후 방전을 유도하여 147nm의 자외선이 발생하게 한다. 이때 생성된 자외선이 하판유리 기판상에 형성된 형광체에 충돌하여 고유파장의 가시광선을 발광하게 되고 각 셀의 가시광선이 조합되어 칼라의 화상을 표시하는 평판 디스플레이 표시소자이다(Fig. 3).

특히 버스/어드레스 전극은 전기 에너지를 원하는 곳까지 펄스 신호의 찌그러짐 없이 전달시켜주는 역할을 한다. 디스플레이 소자에 사용되는 전극은 크게 주 전극(투명전극)과 부 전극(버스/어드레스 전극)으로 나눌 수 있다. 금속 버스 전극이라고 불리우는 부전극은 투명전극의 저항값이 높기 때문에 함께 사용되는데 버스나 어드레스 전극소재로는 silver paste 또는 Cr/Cu/Cr막이 주로 사용되나 일본이 Cr/Cu/Cr 전극에 대한 대부분의 고유특허를 갖고 있기 때문에 국내에서는 silver 페이스트가 주로 사용된다.

EL sheet는 무기 EL 발광체 내에 불순물을 도핑(doping)하고 이 불순물에 주입되는 가속 전자에 의해, 전자가 여기와 천이(excitation & transition)를 일으키면서 빛을 방출시키는 디스플레이이다. 따라서 불순물의 종류에 따라 발광 중심이 달라지고 방출되는 빛의 색이 결정되는 특징이 있다. EL sheet는 간단한 제조공정 때문에 낮은 원가와 극한 환경에서도 안정된 성능 구현이 가능하다는 장점을 가지고 있으며, 또한 제조공정 상에서 박막(thin film) 공정이 필요

한 TFT-LCD, 유기 EL과는 달리 가격이 저렴한 후막(thick film) 공정으로 제품을 만들 수 있다는 장점도 가지고 있다. EL sheet에 적용되고 있는 전도성 고분자 페이스트인 PEDOT는 PSS 계열의 전도성 고분자를 기반으로 하고 있으며, 스크린 프린팅 방식으로 패터닝된 투명전극을 형성하고 있다. 전도성 고분자 유기 투명전극을 적용한 EL sheet는 ITO 전극을 사용한 EL sheet 대비 낮은 소비전력, 높은 휘도를 나타내고 있으며, 내수성 내열성 등 우수한 신뢰성을 확보하고 있다.

RFID 시스템은 안테나와 판독기, 태그의 세가지 구성요소로 이루어지며, 태그는 다시 IC칩과 안테나로 구성된다. 판독기에 부착된 안테나는 태그와 판독기 사이에서 중개역할을 담당한다. 대부분의 RFID는 안테나로부터 받은 라디오파로부터 얻은 에너지에 의해 구동되는 수동형이며, 판독기가 RF 시그널을 보내면 태그가 안테나를 통해 이를 받아들인다. 칩은 안테나를 통해 정보를 보내고 이를 판독기가 받아들여지게 된다.

내부에 전지를 포함하고 있는지의 유무에 따라 수동형 태그와 능동형 태그로 구분할 수 있는데, 수동형 태그는 배터리가 없어 저가격을 구현할 수 있으나 장거리 전송이 제한되는 단점이 있다. RFID 시스템은 상호 통신 접속 방식에 따라 상호유도(inductively coupled) 방식과 전자기파(electromagnetic wave) 방식으로 나눌 수 있다.

상호 유도 방식의 태그는 거의 수동으로 작동하며 태그 내 마이크로칩이 동작하는데 필요한 모든 에너지를 판독기에 의해 공급받는다. 전자기파 방식에서 태그로의 응답은 전자기파가 파장의 반보다 큰 크기를 갖는 물질에 의해 반사되는 성질을 이용한다. RFID의 제조가를 낮추기 위하여 프린팅 방식으로 안테나를 제조하려는 노력은 주로 금속페이스트를 이용한 스크린 프린팅 및 잉크젯 프린팅을 이용하고 있으며, RIT(Rochester Institute of Technology) 등에서는 플렉소그래피나 그라비아 방식으로 RFID를 제조하는 방식이 연구되고 있다.

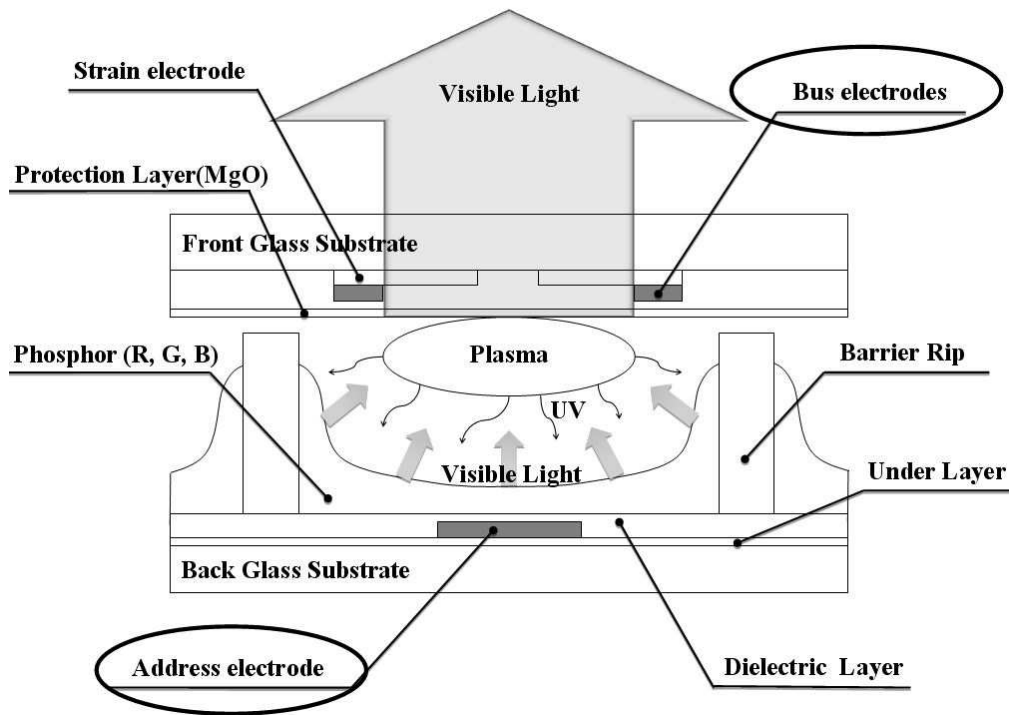


Fig. 3. Schematics of PDP and silver electrode.⁴⁹⁾

제 3 장. 나노입자 첨가량에 따른 silver 페이스트의 소결 및 전도특성

제 1 절. 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.

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 뿐 만 아니라 고분자 기판에도 적용이 가능한 기술이 개발되고 있다.

특히 대 면적 플라즈마 디스플레이 표시 소자(PDP라 칭함)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 온도를 감소시키기 위해서는 PDP에 적용되는 모든 소재의 저온소성이 가능해야만 되는데, 이에 따라 저온 소성용 격벽 유진체, 형광체, 전극 등의 개발이 다양하게 진행되고 있다.

그 중에서도 PDP의 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 포함하지 않고, 전자부품에 유해한 알칼리 금속이온을 포함하지 않는 새로운 조성의 무연, 무

알칼리 유리분말이 PDP를 포함한 많은 전극용 silver 페이스트에 적용시키기 위해 개발되고 있다. 아울러 현재 사용되는 silver 전극은 전면 인쇄 및 현상 공정에 의하여 제조되기 때문에, 대형화 추세에 따른 재료의 낭비 및 전극 형상의 정도가 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 대 면적 PDP 생산에 획기적으로 기여할 것으로 예상된다.

따라서 본 연구에서는 나노크기의 silver 입자를 액상환원법을 통해 합성하고 이를 기존의 상용의 silver 분말에 첨가하여 치밀화를 위한 소결조제로서 활용하여 저온 소성 전극용 페이스트를 제조하고자 하였다. 이를 스크린 인쇄하여 후막을 제조한 후, 나노 silver 입자의 첨가량이 후막의 미세구조 발달에 미치는 영향과 그에 따른 기공율 변화 및 전도특성 등을 고찰하였다.

제 2 절. 실험방법

1. 나노 silver 입자 제조

본 실험에서는 나노크기의 silver 입자를 합성하기 위한 출발 원료로 질산은(silver nitrate, AgNO_3 99+%)을 사용하였고 환원제로는 하이드라진(hydrazine, N_2H_4)을 사용하였다. silver 콜로이드 입자크기의 제어 및 수용액 내 안정성을 향상시키기 위하여 분산제로 구연산나트륨(tri-sodium citrate dihydrate, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$)을 사용하였다.

액상환원법에 의한 나노 silver 입자의 제조는 0.05 M의 AgNO_3 를 증류수에 30분간 교반시켜 완전히 녹인 다음, 0.1 M 구연산나트륨을 첨가하여 1시간 동안 교반을 통하여 계면활성제와 질산은이 충분히 혼합되도록 하였다. 혼합이 이루어진 수용액에 환원제인 하이드라진을 5 ml 첨가시켜 환원반응을 유도하여 silver 입자를 생성시켰다. 수용액 내 반응을 촉진하기 위해 자석식 교반기로 일정한 속도로 교반시켰으며 상온에서 일정하게 유지하였다.

반응에 의하여 얻어진 콜로이드의 silver 입자는 증류수와 알코올을 이용하여 세척 및 원심분리를 반복 수행한 다음, 70°C의 건조오븐에서 건조시킨 후 분쇄하여 나노 silver 입자를 제조하였다. 제조된 분말의 결정상은 x-선 회절(X-ray diffraction) 분석을 통하여 확인하였고, 세척 후 순수한 나노 silver 입자의 크기 및 분포상태는 주사전자현미경(field emission electron microscopy, FE-SEM)으로 관찰하였다.

2. 나노 silver 입자 첨가 무연 페이스트의 제조

무연의 저온 소성 silver 페이스트를 제조하기 위해 합성된 나노 silver 입자를 1.6 μm 크기를 갖는 상용의 silver 분말과 혼합하여 도전성 금속분말을 제조하였다. 페이스트 제조에 사용된 silver 분말은 70 wt%로 고정하였으며, 환경

적으로 매우 유해한 PbO 대신 유해성이 비교적 적은 무연의 유리분말 (Bi_2O_3 계)을 사용하였고, 용제인 vehicle은 상용의 유기용매를 사용하였다.

도전성 금속분말을 제조하기 위해 액상환원법으로 제조된 나노 silver 입자 (0-20 wt%)와 1.6 μm 크기를 갖는 상용의 silver 분말(70-50 wt%)을 각각 혼합하였다. 그 다음, 3 wt%의 무연의 유리분말과 27 wt%의 유기용매를 각각 혼합된 금속분말에 첨가하여 무연의 silver 페이스트를 제조하였다. 제조된 페이스트의 조성비를 Table 8에 나타내었다.

이렇게 제조된 페이스트는 페이스트 믹서로 1차 혼합한 후 3-roll 믹서를 사용하여 균일하게 분산하고, 다시 페이스트 믹서로 2차 혼합하였다. 후막을 제조하기 위하여 페이스트를 스크린 마스크(ST#400, 10 μm)로 알루미나 기판에 인쇄한 후 용매제를 제거하기 위해 120°C에서 20분간 건조한 다음, 300-550°C에서 15분간 열처리를 하였다.

제조된 후막은 FE-SEM을 사용하여 단면과 표면을 관찰하였고, image analyzer(i-solution DT)를 이용하여 후막표면의 상분율을 분석하였다. 마지막으로 후막의 표면저항은 4-point probe(CMT-SR 1000N)를 이용하여 측정하였다. 나노 분말 제조공정 및 전도성 페이스트의 제조공정을 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다.

Table 8. The composition of silver paste with nanoparticle content

	¹ Microparticles (wt%)	² Nanoparticles (wt%)	³ Pb-free glass firt (wt%)	⁴ Vehicle (wt%)
N0 Paste	70	0	3	27
N5 Paste	65	5	3	27
N10 Paste	60	10	3	27
N20 Paste	50	20	3	27

¹Microparticles : 1.6 μm commercial powder

²Nanoparticles : 30–50 nm synthetic powder

³Pb-free glass frit : Bi_2O_3 -based

⁴Vehicle : commercial solution(IMD Co.)

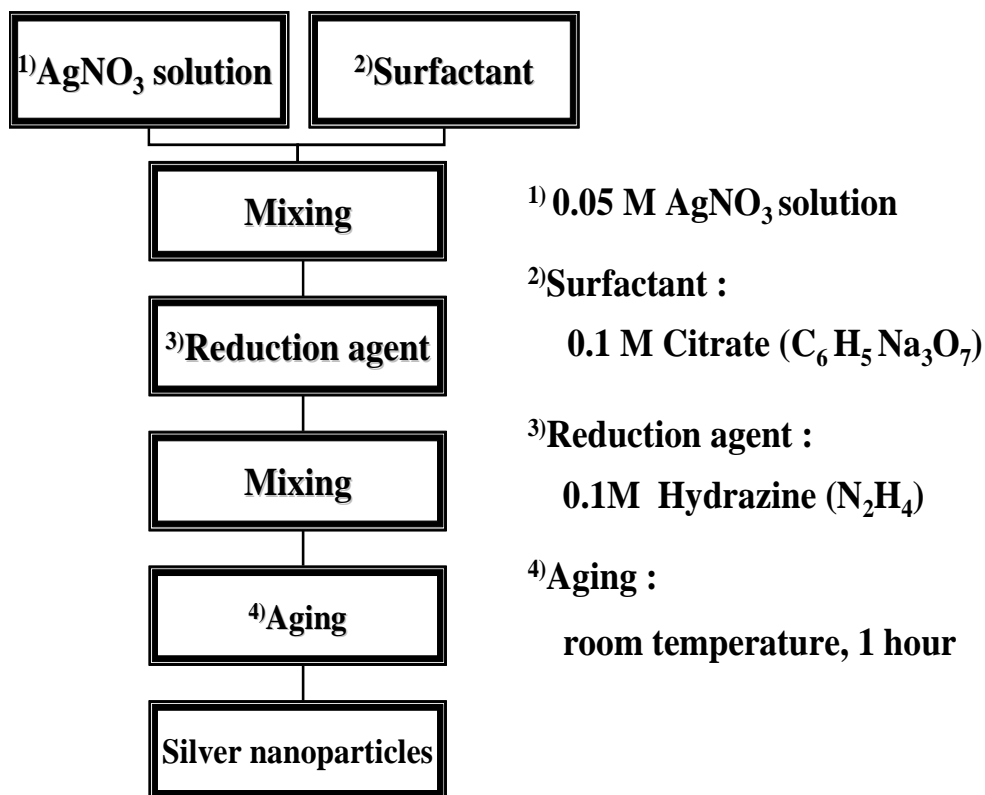


Fig. 4. Flow chart for the preparation of silver nanoparticles.

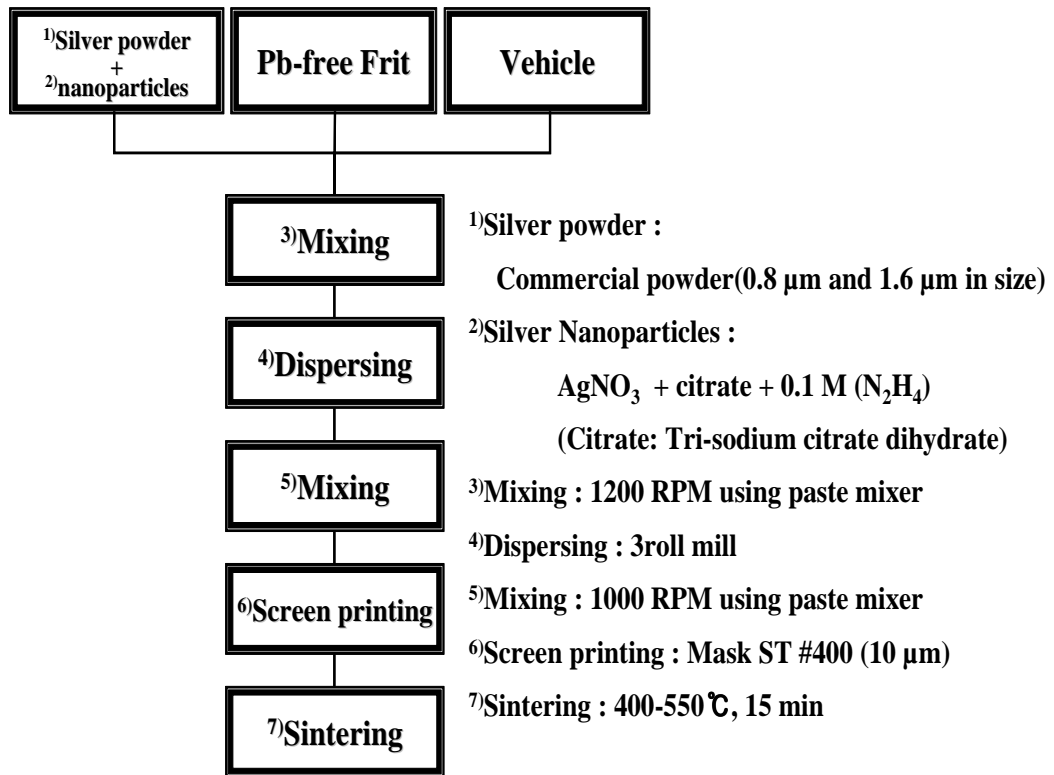


Fig. 5. Flow chart for the preparation of silver paste.

제 3 절. 결과 및 고찰

Fig. 6은 구연산나트륨을 계면활성제로 사용하여 액상환원법을 통해 얻어진 나노 silver 분말을 x-선 회절 분석 및 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. 액상환원에 의해 형성된 콜로이드 상태의 나노입자를 전도성 페이스트 제조에 사용하기 위해 세척 및 건조 과정을 거쳐 분말로 얻었는데, 합성 분말은 35-85° 범위에서 silver 고유의 동일한 결정피크를 나타내었고, 각 피크의 면지수로 보아 FCC 구조임을 알 수 있었다. 이를 FE-SEM으로 관찰한 결과, 30-50 nm 크기의 입자들이 고르게 분포되고 있으며, 이러한 나노크기의 입자가 갖는 높은 표면적은 후막 제조 시 열처리 과정에서 치밀화에 큰 영향을 끼칠 것으로 사료되었다.

Fig. 7(a)는 상용의 silver 분말(입자크기 평균 1.6 μm) 만을 사용한 N0 Paste를 스크린 프린팅하여 제작된 후막을 120°C에서 20분 동안 건조시킨 후 표면을 관찰한 결과이다. 페이스트 제조 시 사용된 유기용매는 휘발되어 제거되었으며, 상용의 silver 분말과 유리분말 입자들이 고르게 분포하고 있었다. Fig. 7(b)는 300°C에서 15분 동안 열처리한 후막의 표면을 관찰한 결과이다. 상용의 silver 입자들 사이에서 넥크(neck)가 형성되는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 후막전극 형성을 위한 충분한 치밀화는 일어나지 않았고 또한 유리분말은 뭉쳐있는 것으로 보아 소결조제 역할이 미흡한 것으로 관찰되었다. 그 결과 후막의 표면에서는 많은 기공들이 관찰되었다.

Fig. 8은 N0 Paste로 제작된 후막을 400-550°C에서 15분간 열처리한 후 후막 표면을 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. 열처리 온도가 상승할수록 silver 입자의 성장이 일어났으며, 미세구조의 치밀화가 진행되었다. 또한 300°C부터 형성된 넥크(neck)가 성장하면서 점차 입자 사이의 기공이 줄어들어 가는 것을 관찰할 수 있었다.

400°C에서 열처리한 후막의 경우(Fig. 8(a)) 표면의 치밀화 정도가 아직 낮

지만, 유리분말이 녹아 형성한 유리상이 silver 입자를 덮으면서 액상 pool(화살에 의해 표시)을 형성하는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 이유는 높은 점도를 갖은 액상이 낮은 소결온도로 인하여 입자들 사이로 충분히 침투하지 못했고, 그 결과 후막전극 형성에 필요한 치밀화가 충분히 진행되지 못했기 때문인 것으로 사료된다. 450°C에서 열처리한 후막의 경우(Fig. 8(b)) 액상의 pool이 silver 입자 사이로 어느 정도 젖어들어 분산되어 액상에 의한 치밀화가 진행되었기 때문에 400°C에서 열처리한 후막의 경우보다 표면의 치밀화가 더 진행되었음을 알 수 있었다. 이러한 이유는 액상소결에 의한 미세구조 발달때문이라 사료되는데, 즉, 열처리온도가 증가하면서 낮은 점도를 갖는 액상의 pool이 모세관력에 의해 silver 입자 사이로 젖어들어 분산되면서 입자 표면에 치밀화에 대한 구동력을 부여하였고, 그 결과 후막의 넥크(neck)는 성장하면서 기공은 줄어들어 치밀화가 진행되었다. 그러나 전극으로 활용하기 위한 도전경로는 충분히 발달하지 못한 것을 알 수 있었다.

Fig. 8(c)와 Fig. 8(d)의 후막의 경우 높은 온도로 인하여 후막전극을 형성하기 위한 도전경로가 잘 발달한 것을 관찰할 수 있었다. 500°C에서 열처리한 후막의 경우 450°C부터 분산된 액상으로 인하여 물질 이동이 더욱 진행되어 기공의 수는 감소하였는데, 550°C에서 열처리된 후막의 고배율 사진(Fig. 8(e))을 보면 silver 입자는 더 크게 성장하면서 치밀한 미세구조를 갖는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 9는 N0 Paste로 제조된 후막표면을 image analyzer로 온도에 따른 기공의 분율을 측정된 결과이다. 열처리온도가 증가할수록 기공의 분율은 9%에서 5%로 점차 감소하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 열처리 온도 증가에 따른 치밀화에 의해 기공이 감소하기 때문이라 판단된다.

Fig. 10은 N0 Paste로 제조된 후막의 비저항을 측정된 결과이다. 400°C, 450°C, 500°C 그리고 550°C의 열처리온도에 따라서 측정된 후막의 비저항 값은 각각 7.0 $\mu\Omega$ cm, 6.5 $\mu\Omega$ cm, 5.0 $\mu\Omega$ cm 그리고 4.0 $\mu\Omega$ cm이었다. 열처리 온도가

증가할수록 비저항 값이 감소하는 것을 알 수 있고, 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 미세구조 치밀화가 진행되면서 전극을 형성할 수 있는 충분한 도전 경로가 형성되었기 때문이라 판단된다. 따라서 비저항 값은 열처리 온도에 따른 치밀화의 증가 및 기공의 감소와 같은 후막의 미세구조 변화에 의해 감소하는 것을 알 수 있었다.

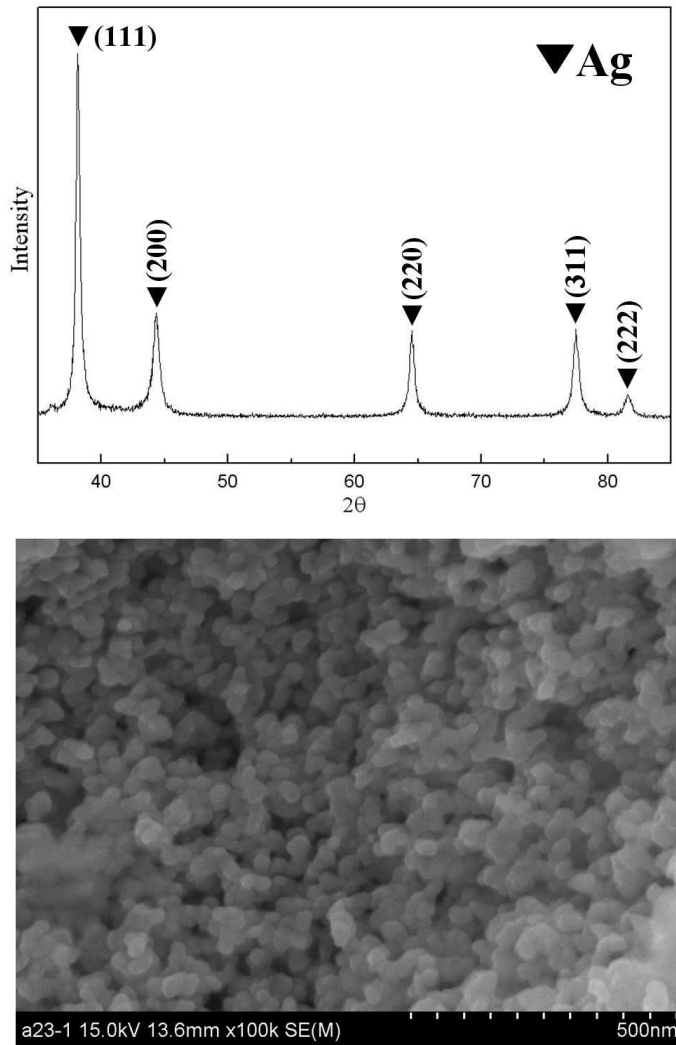


Fig. 6. XRD pattern and FE-SEM micrograph of silver nanoparticles.

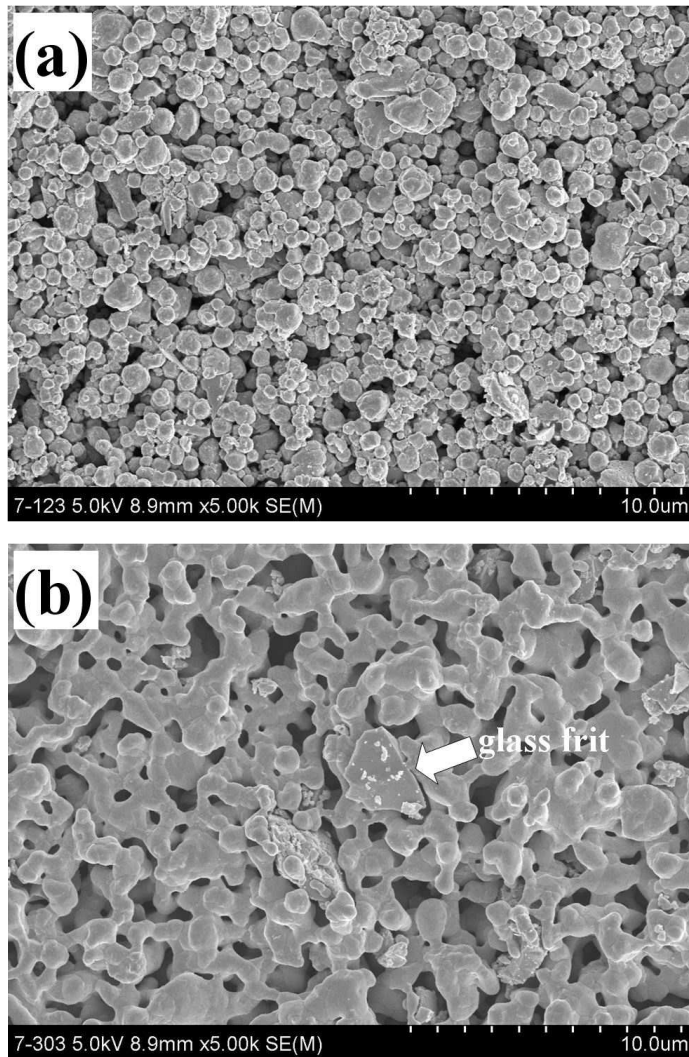


Fig. 7. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N0 Paste fired at (a) 120°C and (b) 300°C.

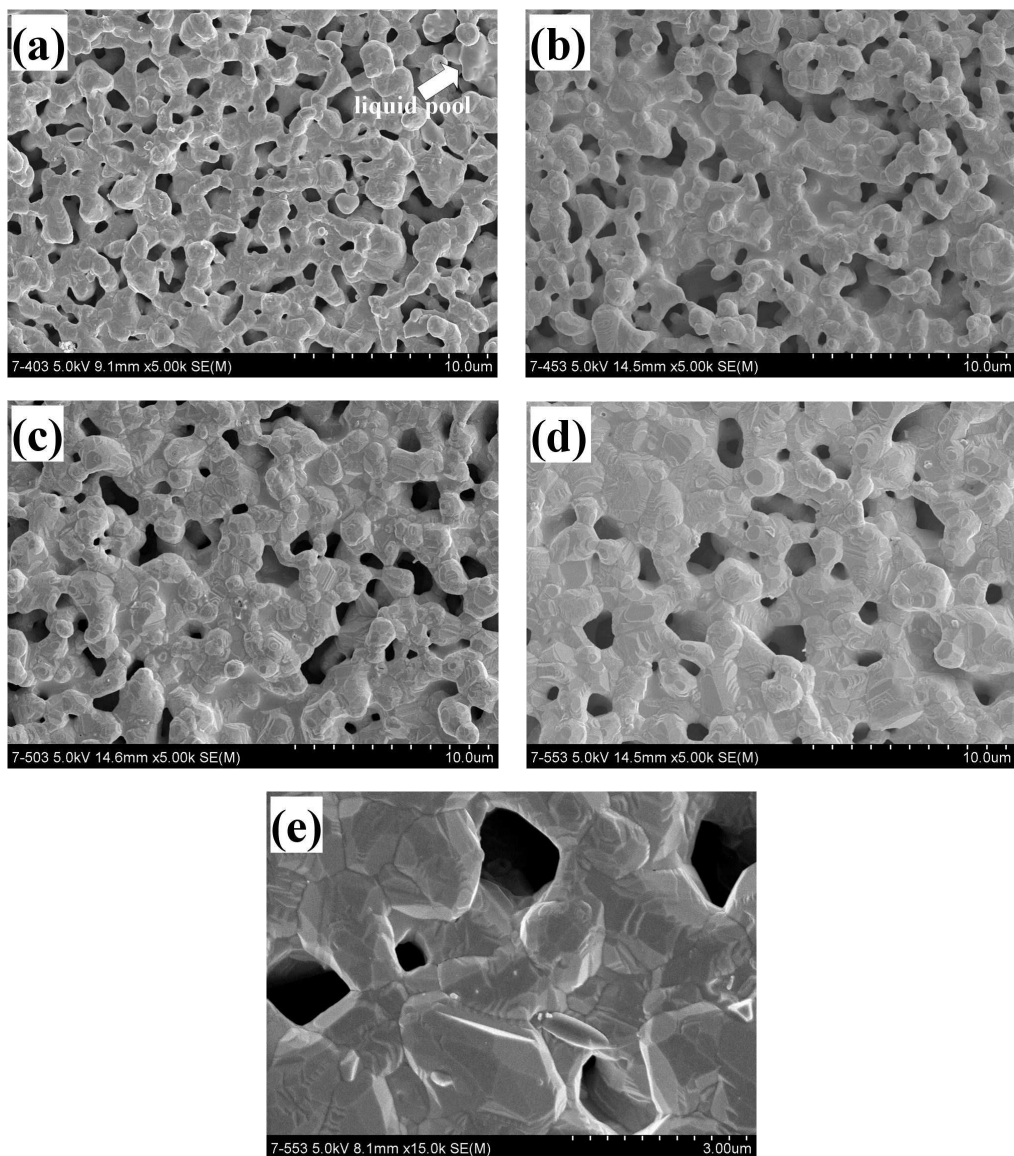


Fig. 8. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N0 Paste sintered at (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C and (e) a high magnification image of (d).

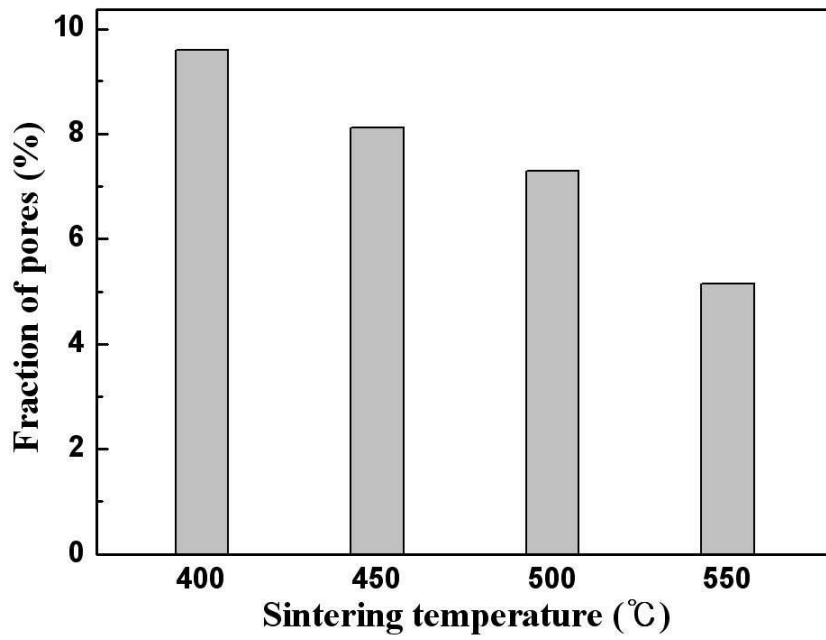


Fig. 9. Fraction of pores on thick film prepared from N0 Paste with sintering temperature.

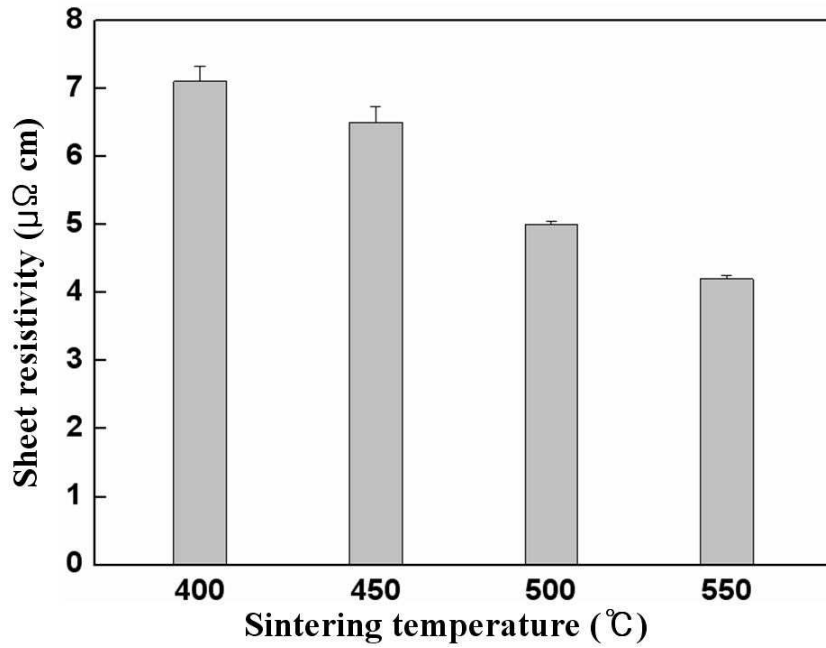


Fig. 10. Sheet resistivity of thick film prepared from N0 Paste as a function of sintering temperature.

Fig. 11(a)는 상용의 silver 분말(평균 입자크기 1.6 μm)에 나노 silver 분말(평균 입자크기 30-50 nm)을 5 wt% 첨가한 N5 Paste를 스크린 프린팅하여 제작된 후막을 120°C에서 20분 동안 건조시킨 후 표면을 관찰한 결과이다. 입자의 크기는 변하지 않았으며, 상용의 silver 분말과 유리분말의 입자들 사이에서 나노 silver 분말이 고르게 분포하고 있는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 11(b)는 300°C에서 15분 동안 열처리한 후막의 표면을 관찰한 결과이다. 상용의 silver 입자들 사이에서 넥크(neck)가 형성되었고 유리분말(화살에 의해 표시) 역시 녹지 않은 것을 관찰할 수 있었다. 그 결과 후막의 표면에서 많은 기공들을 관찰할 수 있었다.

Fig. 12는 N5 Paste로 제작된 후막을 400-550°C에서 15분간 열처리한 후 후막 표면을 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. 열처리 온도가 상승할수록 silver 입자의 성장이 일어나고 치밀화가 진행됨을 관찰할 수 있었고, N0 Paste로 제작된 후막과 비슷한 미세구조로 발달하는 경향을 보였다. 그러나 400°C에서 열처리한 후막의 경우(Fig. 12(a)), 400°C에서 열처리한 N0 Paste의 후막보다 치밀화가 더 진행되었으며, 유리분말이 녹아 형성한 액상의 pool(화살에 의해 표시) 또한 관찰 되었다.

450°C에서 열처리한 후막의 경우(Fig. 12(b))도 비슷한 경향을 나타내었다. 액상의 pool이 silver 입자 사이로 젖어들어 분산되었고, 액상소결에 의해 450°C에서 열처리한 N0 Paste의 후막보다 치밀화가 더 진행되었음을 알 수 있었다. Fig. 12(c)와 Fig. 12(d)의 후막의 경우 높은 소결온도로 인하여 치밀화가 크게 진행되었고, 이로 인하여 후막전극을 형성하기 위한 도전경로가 충분히 발달된 것으로 관찰되었다. 또한, 500-550°C에서 열처리한 N0 Paste의 후막보다 치밀화가 더 진행되었다.

550°C에서 열처리된 후막의 고배율사진(Fig. 12(e))에서 보는 바와 같이, 첨가된 나노 silver 입자들은 큰 입자 사이에 고루 분산되어 있었다. 이렇게 분산된 나노 silver 입자들은 소결조제로서 후막의 미세구조 치밀화 및 기공 감소에

기여한 것으로 사료된다.

Fig. 13은 N5 Paste로 제조된 후막표면에서 온도에 따른 기공의 분율을 image analyzer로 측정한 결과이다. 열처리온도가 증가할수록 기공의 분율은 8%에서 4%로 점차 감소하였고, N0 Paste로 제조된 후막보다 더 낮은 분율을 나타내었다. 이러한 결과는 첨가된 나노 silver 입자에 의한 상용 silver 입자의 성장 및 치밀화가 가속화 되어 기공들의 수가 감소하기 때문이라 판단된다.

Fig. 14는 N5 Paste로 제조된 후막의 비저항을 측정한 결과이다. 400°C, 450°C, 500°C 그리고 550°C의 열처리온도에 따라서 측정된 후막의 비저항 값은 각각 6.5 $\mu\Omega$ cm, 5.5 $\mu\Omega$ cm, 4.0 $\mu\Omega$ cm 그리고 3.0 $\mu\Omega$ cm이었는데, N0 Paste로 제조된 후막보다 더 낮은 비저항 값을 나타내었다. 비저항 값이 낮아진 것은 첨가된 나노 silver 입자에 의하여 N5 Paste로 제조된 후막의 미세구조가 N0 Paste로 제조된 전극보다 더 우수한 도전경로를 형성했기 때문이라 판단된다. 결론적으로, 첨가된 나노 silver 입자가 낮은 비저항 값을 갖는 후막을 제조할 수 있도록 치밀화에 대한 소결조제로서 우수한 역할을 하였기 때문인 것으로 사료되었다.

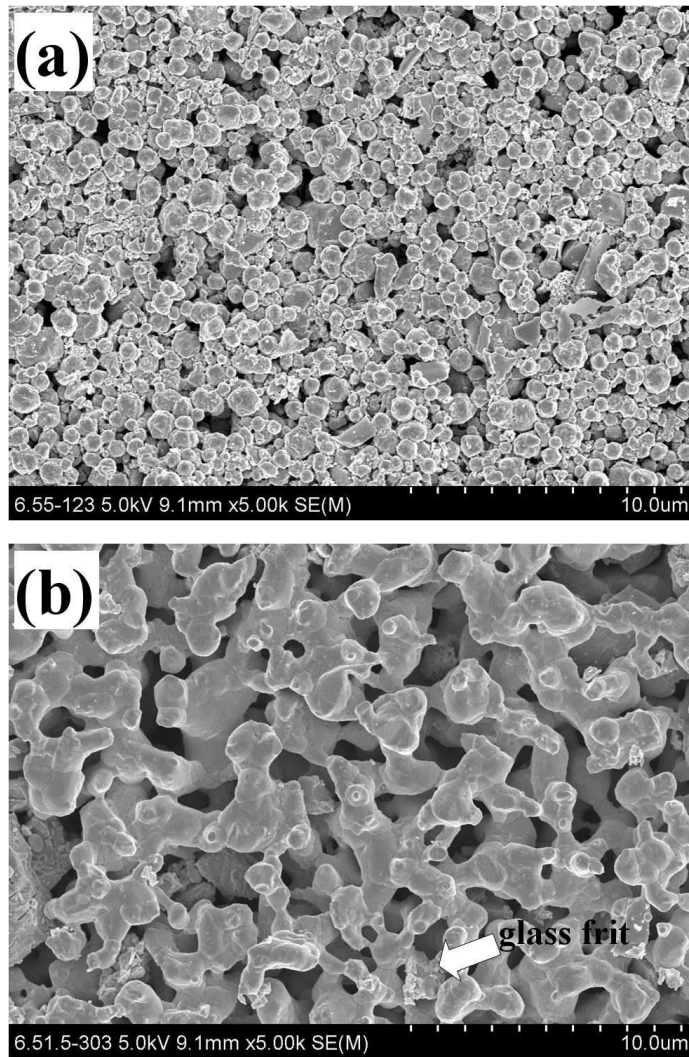


Fig. 11. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N5 Paste fired at (a) 120°C and (b) 300°C.

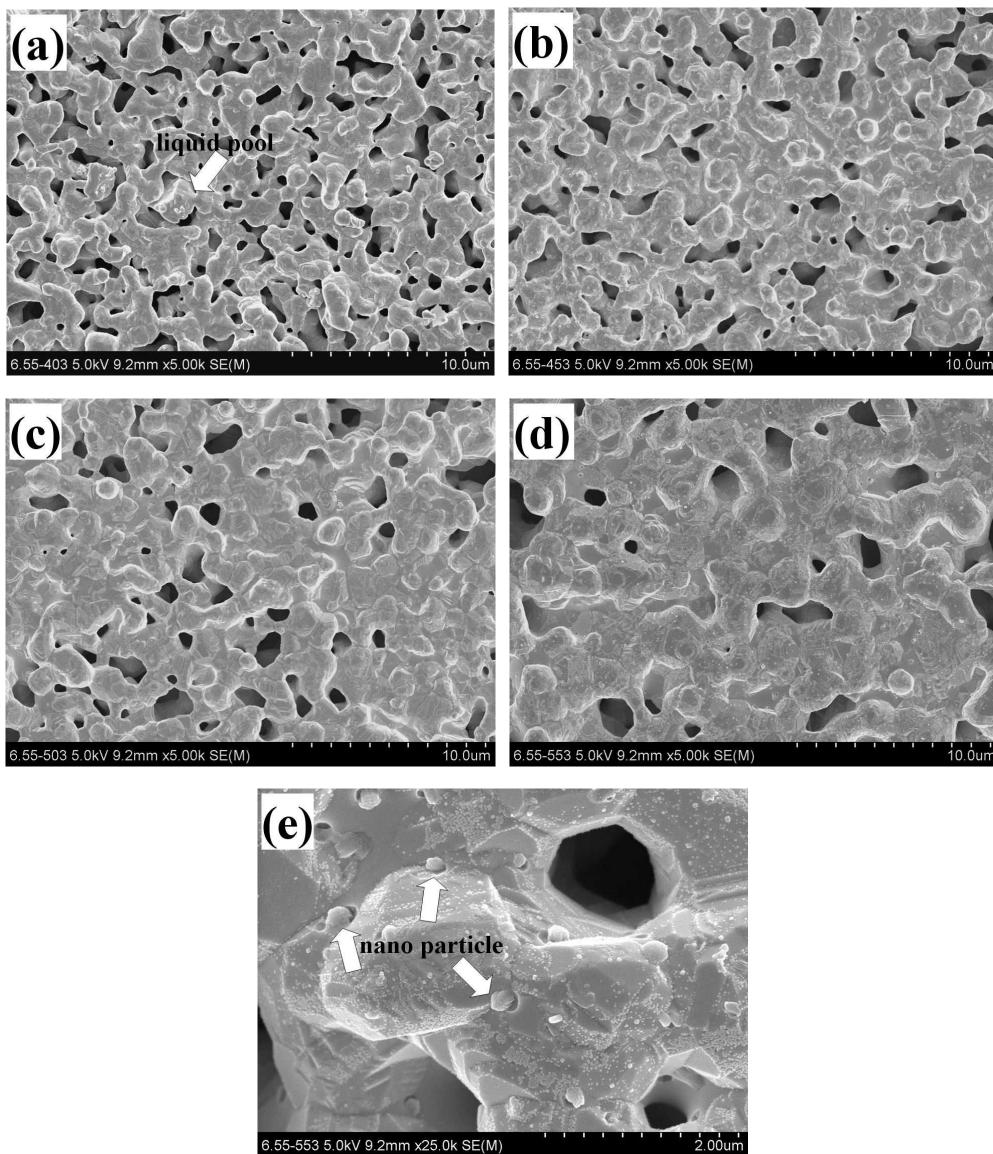


Fig. 12. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N5 Paste sintered at (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C and (e) a high magnification image of (d).

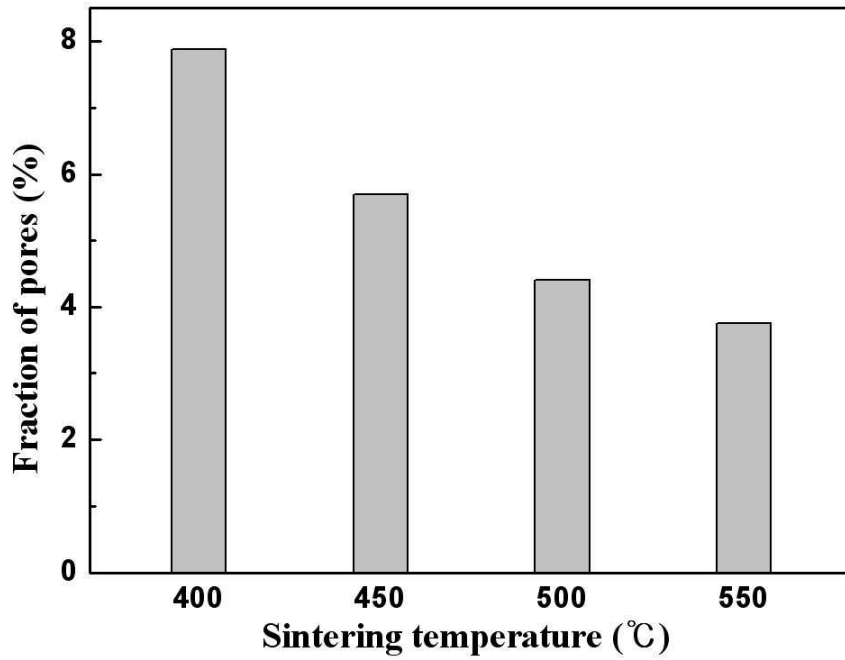


Fig. 13. Fraction of pores on thick film prepared from N5 Paste with sintering temperature.

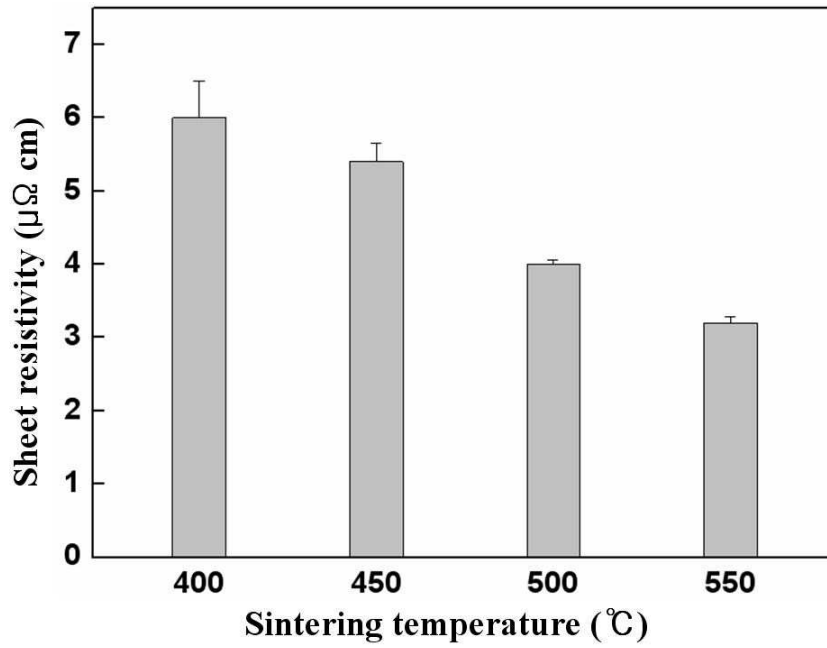


Fig. 14. Sheet resistivity of thick film prepared from N5 Paste as a function of sintering temperature.

Fig. 15(a)는 상용의 silver 분말(평균 입자크기 1.6 μm)에 나노 silver 분말(평균 입자크기 30-50 nm)을 10 wt% 첨가한 N10 Paste를 스크린 프린팅하여 제작된 후막을 120°C에서 20분 동안 건조시킨 후 표면을 관찰한 결과이다. 페이스트 제조 시 사용된 휘발성 유기용매는 제거되었고, N5 Paste보다 많은 나노 silver 분말의 입자가 관찰되었다. 그러나 상용의 silver 분말과 유리분말의 입자들 사이에서 소량의 응집된 나노 silver 분말이 분포하고 있었는데, 이는 높은 비표면적을 갖는 나노분말의 첨가량의 증가하였기 때문이었다.

Fig. 15(b)는 300°C에서 15분 동안 열처리한 후막의 표면을 관찰한 결과이다. 상용의 silver 입자들 사이에서 넥크(neck)가 형성되는 것을 관찰할 수 있었지만, N0 Paste의 후막보다는 더 적은 넥크(neck)가 형성되었다. 이러한 결과는 나노분말 첨가량 증가로 인하여 소량의 응집된 나노입자들이 넥크(neck)형성에 구동력을 주지 못하고, 응집된 나노입자들 사이에서만 소결이 일어났기 때문이라 판단된다. 또한 화살에 의해 표시된 유리분말도 용해되지 않았고, 그 결과 후막의 표면에서는 많은 기공들이 관찰되었다.

Fig. 16은 N10 Paste로 제작된 후막을 400-550°C에서 15분간 열처리한 후, 후막 표면을 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. 열처리 온도가 상승할수록 silver 입자의 성장이 일어났고 치밀화가 진행되었는데, 이는 N0 Paste로 제작된 후막과 비슷하였다. 400°C에서 열처리한 후막의 경우(Fig. 16(a)), N0 Paste의 후막보다 치밀화가 덜 일어났지만, 액상의 pool(화살에 의해 표시)이 생성되어 있었다.

450°C에서 열처리한 후막의 경우(Fig. 16(b))도 비슷한 경향을 나타내었다. 액상이 용해되어 silver 입자 사이로 젖어들어 둘러 싸였고, 동시에 액상소결에 의해 치밀화되는 것이 관찰되었지만, 450°C에서 열처리한 N5 Paste의 후막보다는 치밀화가 덜 진행되었다. Fig. 16(c)와 Fig. 16(d)의 후막의 경우 높은 소결 온도로 인하여 후막전극을 형성하기 위한 도전경로가 충분히 발달되었지만, 500-550°C에서 열처리한 N5 Paste의 후막보다는 치밀화가 덜 진행되었다. 이

러한 이유는 550°C에서 열처리된 후막의 고배율 사진(Fig. 16(e))으로 설명할 수 있는데, 첨가된 나노 silver 입자들이 N5 Paste의 경우처럼 상용 silver 입자 사이의 넥크(neck)에 소결의 구동력으로 작용했으나 일부의 나노 silver 입자는 상용 silver 입자사이의 넥크(neck) 및 자유표면(free surface)에서 응집되어 치밀화가 전체적으로 덜 진행되었을 것이라 사료된다.

Fig. 17은 N10 Paste로 제조된 후막표면을 image analyzer로 온도에 따른 기공의 분율을 측정한 결과이다. 열처리온도가 증가할수록 기공의 분율은 10%에서 6%로 점차 감소하였고, N0 Paste로 제조된 후막보다 더 높은 분율을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이러한 이유는 첨가량의 증가로 인한 나노 silver 입자가 일부 응집을 유발하여 상용 silver 입자성장 및 치밀화를 방해하여 기공의 수가 증가했기 때문이라 판단된다.

Fig. 18은 N10 Paste로 제조된 후막의 비저항을 측정한 결과이다. 400°C, 450°C, 500°C 그리고 550°C의 열처리 온도에 따라서 측정된 후막의 비저항 값은 각각 11.5 $\mu\Omega$ cm, 8.5 $\mu\Omega$ cm, 6.0 $\mu\Omega$ cm 그리고 5.0 $\mu\Omega$ cm이었다. N0 Paste로 제조된 후막과 비슷한 경향으로 열처리온도가 증가할수록 비저항 값은 감소하였지만, N0 Paste로 제조된 후막보다 더 높은 비저항 값을 나타내었다. 높은 표면에너지를 갖는 나노 silver 입자의 첨가량 증가로 인한 일부 응집으로 후막의 도전층 균일도는 나빠지고 N0 Paste로 제조된 후막의 미세구조보다 도전경로는 상대적으로 길어져 비저항이 증가했을 것이라 판단된다.

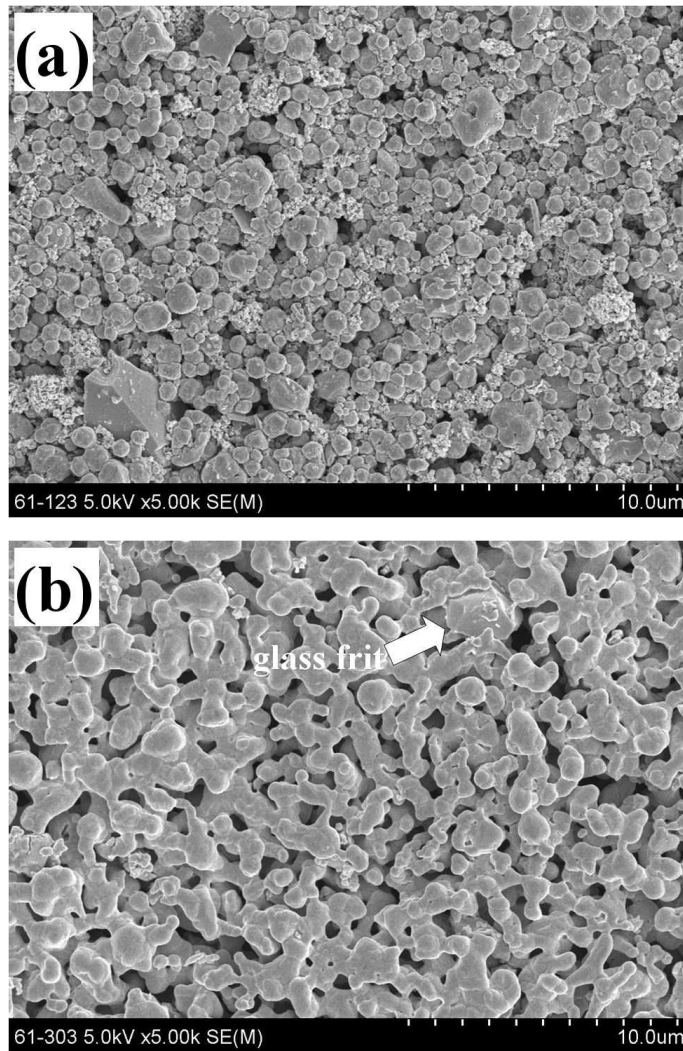


Fig. 15. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N10 Paste fired at (a) 120°C and (b) 300°C.

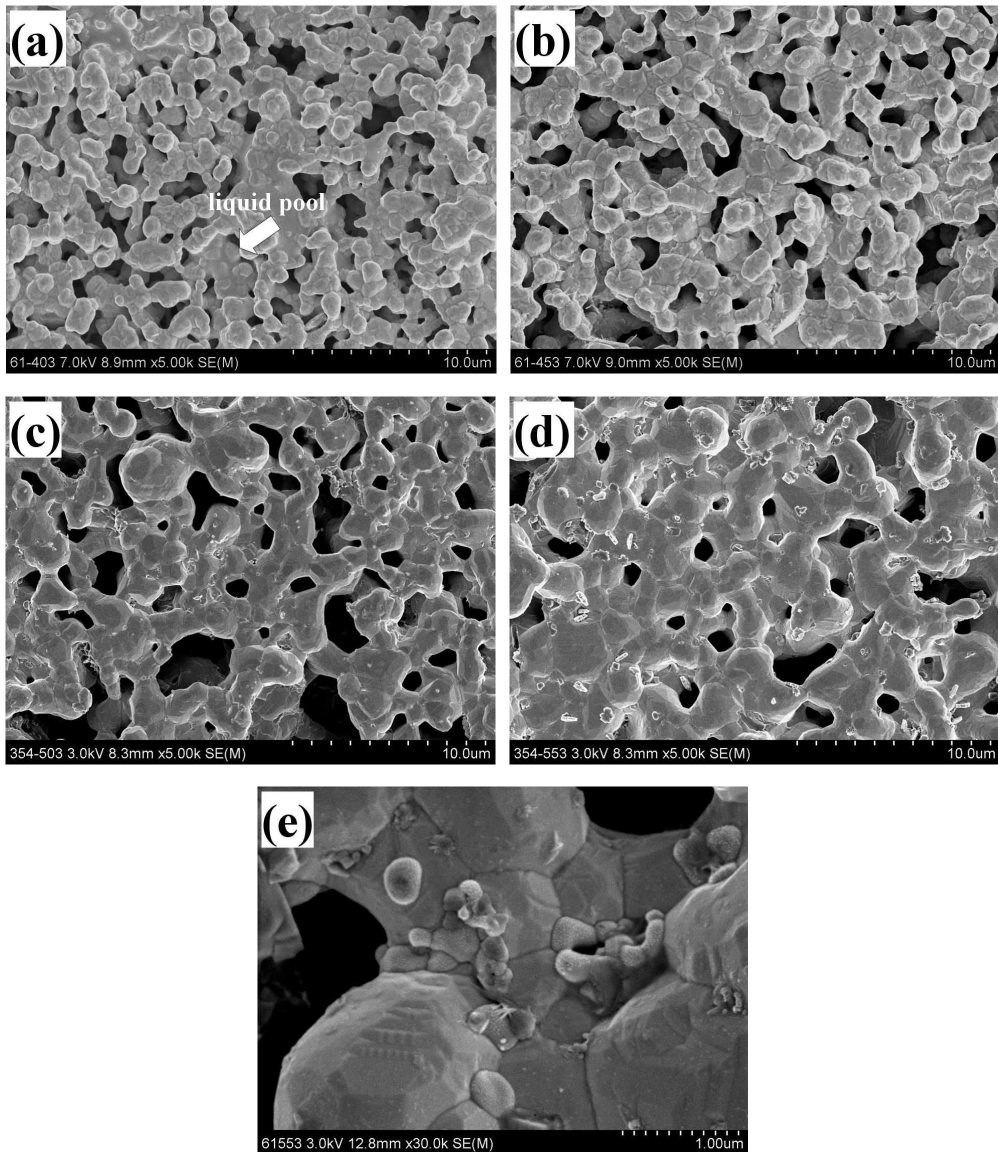


Fig. 16. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N10 Paste sintered at (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C and (e) a high magnification image of (d).

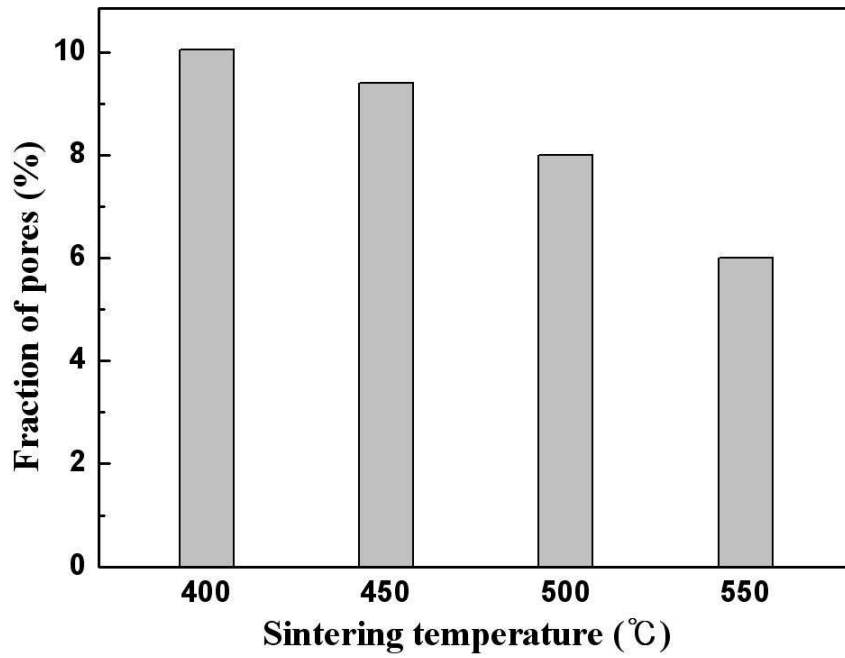


Fig. 17. Fraction of pores on thick film prepared from N10 Paste with sintering temperature.

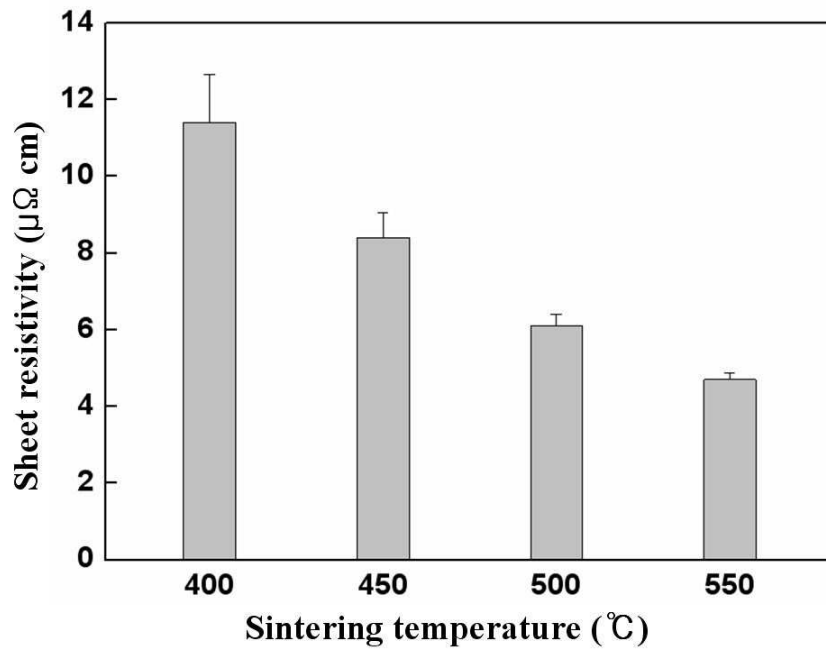


Fig. 18. Sheet resistivity of thick film prepared from N10 Paste as a function of sintering temperature.

Fig. 19(a)는 상용의 silver 분말(평균 입자크기 1.6 μm)에 나노 silver 분말(평균 입자크기 30-50 nm)을 20 wt% 첨가한 N20 Paste를 스크린 프린팅하여 제작된 후막을 120°C에서 20분 동안 건조시킨 후 표면을 관찰한 결과이다. 휘발성 용매가 제거된 상태에서 silver 입자와 유리분말이 비교적 균질하게 혼합되었으나, N10 Paste의 후막보다 더 많은 나노 silver 분말의 입자를 관찰할 수 있었다. 그러나, 나노 입자는 상용의 silver 분말과 유리분말의 입자들 사이에서 응집된 덩어리 형태로 분포하고 있었다.

Fig. 19(b)는 300°C에서 15분 동안 열처리한 후막의 표면사진인데, 상용의 silver 입자들 사이에 넥크(neck)가 형성되기 시작하였으나, N10 Paste의 후막보다 더 작은 크기의 넥크(neck)가 형성된 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 많은 양의 응집된 나노입자들이 치밀화에 구동력을 주지 못하고 응집된 나노입자들 사이에서 치밀화가 주로 진행되었기 때문인 것으로 판단되었다. 또한 화살에 의해 표시된 유리상 역시 거의 녹지 않았고, 이로 인하여 후막의 표면에 많은 기공들이 형성되었다.

Fig. 20은 N20 Paste로 제작된 후막을 400-550°C에서 15분간 열처리한 후 표면을 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. 열처리 온도가 증가할수록 silver 입자의 성장 및 치밀화가 진행되었고, N10 Paste로 제작된 후막과 비슷한 경향으로 미세구조가 발달하였다. 400°C에서 열처리한 후막의 경우(Fig. 20(a)), N10 Paste의 경우보다 치밀화가 덜 진행되었으며, 유리분말이 녹아 액상 pool(화살에 의해 표시)이 생성되었다.

450°C에서 열처리한 후막의 경우(Fig. 20(b))도 비슷하였는데, 액상 pool이 silver 입자 사이로 침투하여 분산되었고 그 결과 액상소결에 의해 치밀화가 촉진되었지만, 450°C에서 열처리한 N10 Paste의 후막보다는 치밀화가 느리게 진행되었다. Fig. 20(c)와 Fig. 20(d)를 살펴보면 500°C 이상으로 열처리한 경우 높은 소결온도로 인하여 후막전극에 전기전도를 위한 도전경로가 충분히 발달한 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 500-550°C에서 열처리한 N10 Paste의 후막

보다는 치밀화가 적게 진행되었는데, 550°C에서 열처리된 후막의 고배율사진 (Fig. 20(e))에서 그 원인을 유추할 수 있다. 즉 첨가된 silver 나노입자들의 분포를 살펴보면 일부 나노입자가 상용입자의 넥크(neck) 부위에 존재하여 치밀화를 촉진시키는 소결조제 역할을 하지만, 대부분의 나노 silver 입자들은 기공과 접촉하고 있는 상용입자의 표면에 부착되어 있거나 자체적으로 응집되어 있기 때문에 상용 입자간 치밀화를 촉진시키기 보다는 상용입자의 소결 구동력을 약화시켜 오히려 치밀화를 방해하는 것으로 판단된다.

Fig. 21은 N20 Paste로 제조된 후막표면에서 온도에 따른 기공의 분율을 image analyzer로 측정한 결과이다. 열처리온도가 증가할수록 기공의 분율은 11%에서 8%로 점차 감소하였고, N0 Paste로 제조된 후막보다 더 높은 기공율을 나타내었다. 이는 진술한 바와 같이 나노 silver 입자의 첨가량이 증가함에 따라 상용입자 표면에 부착된 나노입자 수가 급격히 증가하고 이로 인하여 전체적으로 치밀화 구동력이 감소되어 기공들의 수가 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 22는 N20 Paste로 제조된 후막의 비저항을 측정한 결과이다. 400°C, 450°C, 500°C 그리고 550°C의 열처리온도에 따라서 측정된 후막의 비저항 값은 각각 9.5 $\mu\Omega$ cm, 9.0 $\mu\Omega$ cm, 7.0 $\mu\Omega$ cm 그리고 6.0 $\mu\Omega$ cm이었다. N10 Paste로 제조된 후막과 비슷한 경향으로 열처리온도가 증가할수록 비저항 값이 감소되었지만, N10 Paste로 제조된 후막보다 비저항 값이 높게 측정되었다. 이는 나노 silver 입자의 첨가량 증가에 따른 응집으로 인하여 치밀화가 낮아지면서 후막 도전층의 균일도가 나빠졌기 때문이라 사료된다.

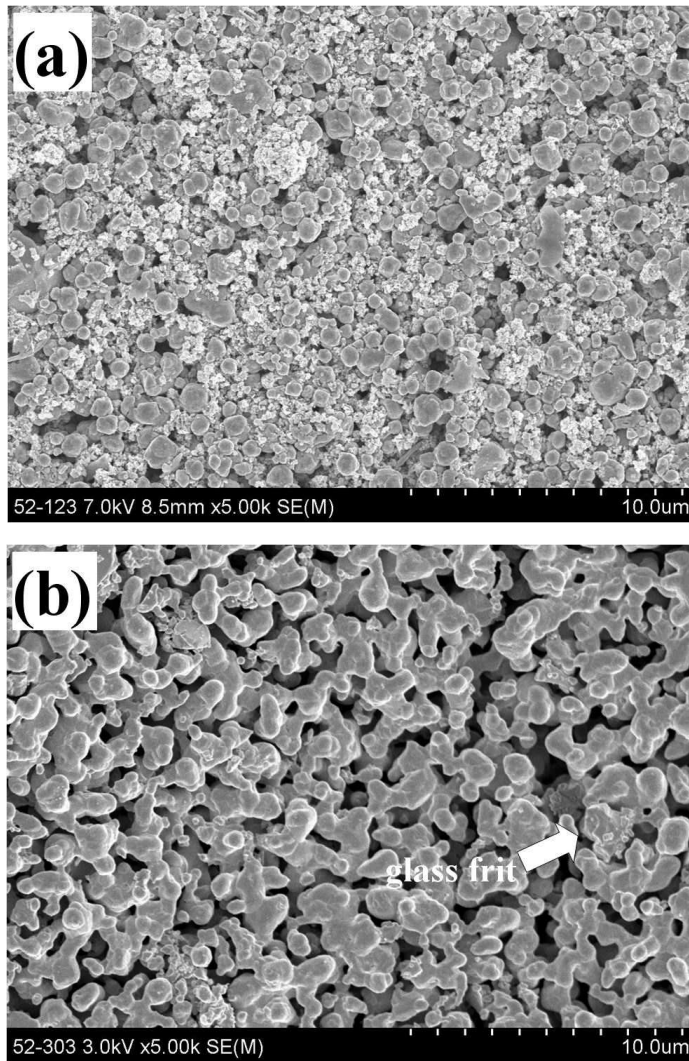


Fig. 19. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N20 Paste fired at (a) 120°C and (b) 300°C.

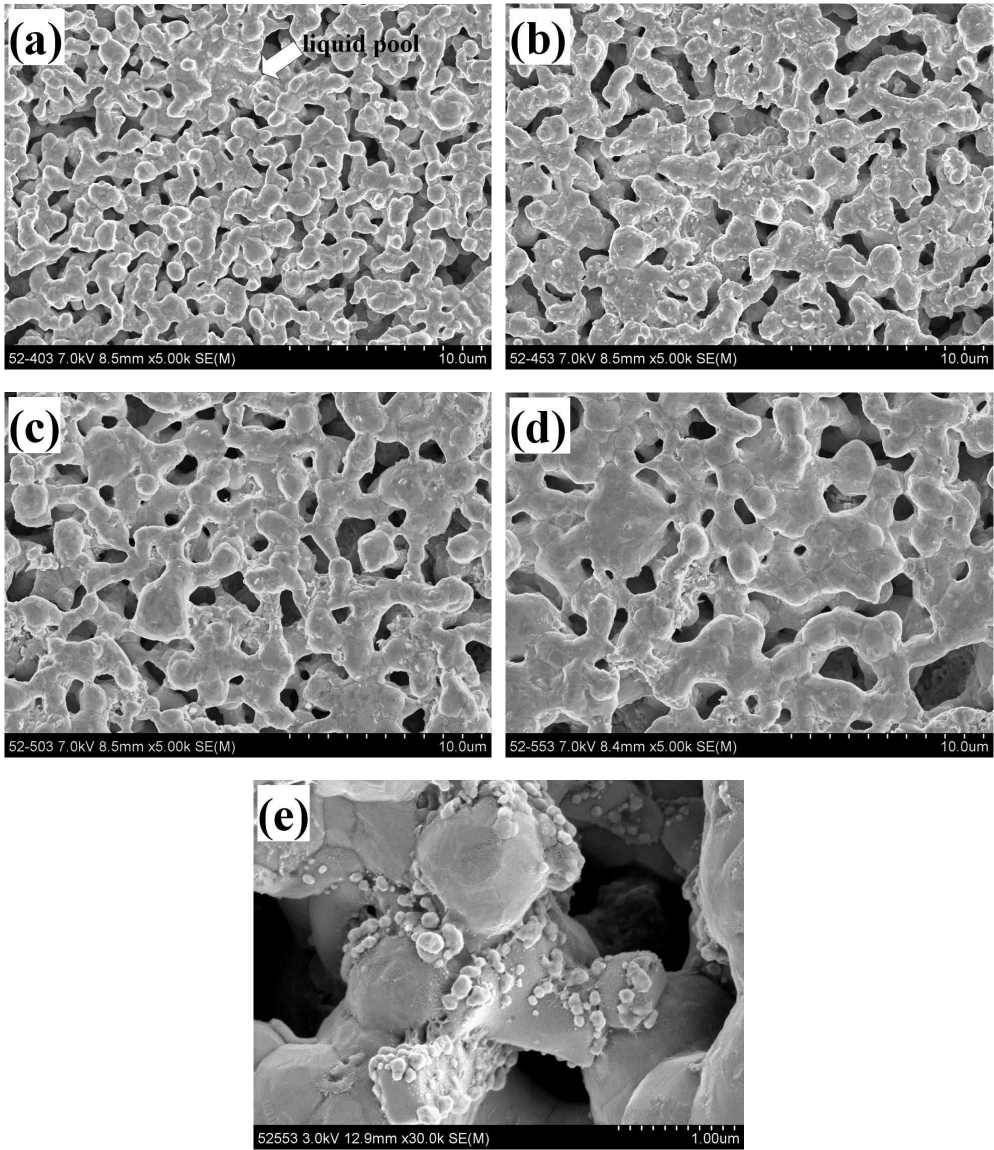


Fig. 20. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N20 Paste sintered at (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C and (e) a high magnification image of (d).

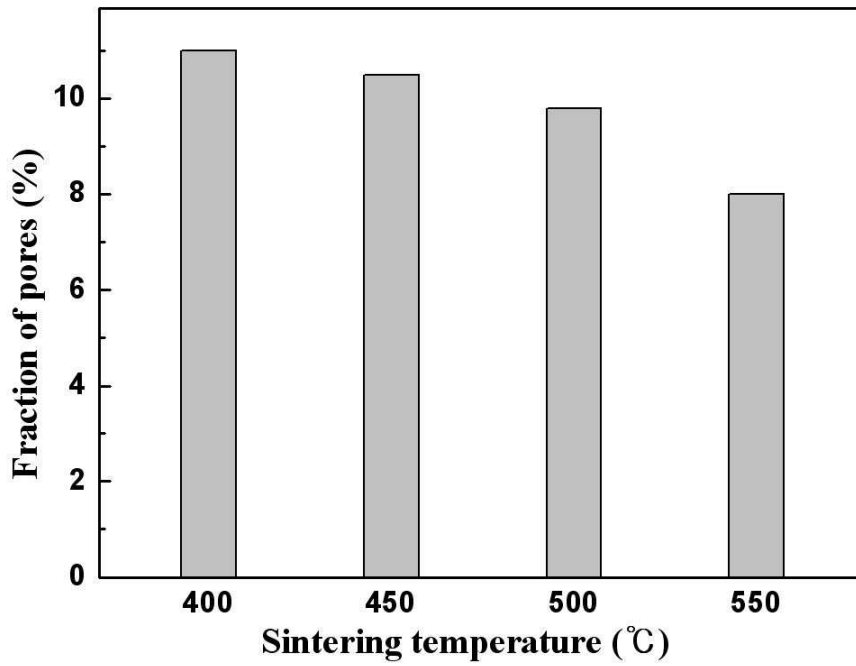


Fig. 21. Fraction of pores on thick film prepared from N20 Paste with sintering temperature

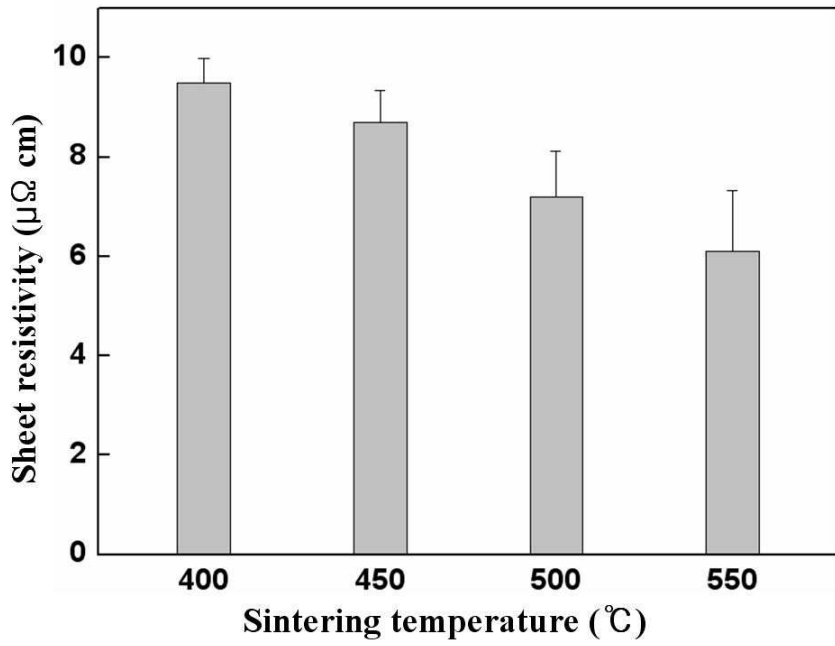


Fig. 22. Sheet resistivity of thick film prepared from N20 Paste as a function of sintering temperature.

제 4 절. 결 론

본 연구에서는 저온 소성용 페이스트를 제조하기 위하여 나노 silver 분말을 소결 조제로서 페이스트에 첨가하여 스크린 프린팅으로 후막을 제조한 후 나노 분말의 첨가량 및 소성온도에 따른 후막의 미세구조를 관찰하고, 미세구조 변화가 후막의 전도성에 미치는 영향을 살펴보았다. 각 시편 중 나노 silver 분말 5 wt%를 첨가하여 제조한 후막에서 가장 치밀한 미세구조와 가장 낮은 비저항 값을 나타내었다.

열처리온도가 증가할수록 후막에서는 입자성장 및 치밀화가 일어나 기공의 분율이 감소하였고, 첨가된 나노 silver 입자들은 열처리 시 상용 입자들 사이의 넥크(neck)에 분포하여 치밀한 소결을 위한 구동력을 제공하는 것으로 관찰되었다. 그러나 나노 silver 분말의 첨가량이 증가할수록 나노 silver 입자들은 기공과 접촉하고 있는 상용입자의 표면에 부착되어 있거나 자체적으로 응집되어 상용입자의 소결 구동력을 약화시켜 오히려 치밀화를 방해하여, 후막의 미세구조는 나빠져 기공율을 증가시켰고, 그 결과 도전경로는 상대적으로 길어져 비저항 값이 증가하는 양상을 보여주었다. 또한 상용 silver 입자와 기판의 부착을 위하여 첨가한 유리분말은 액상소결을 유도하여 후막이 치밀한 미세구조를 가질 수 있도록 하였다.

결과적으로, 나노 분말의 첨가량 및 소성온도에 따른 미세구조 변화가 후막 전극의 전도성에 큰 영향을 주는 것으로 관찰되었다.

제 4 장. *Bimodal*형 나노 *silver* 페이스트의 소결 및 전도특성

제 1 절. 서 론

최근 전자산업 분야에 있어서 도전성 페이스트에 관심이 집중되고 있다. 특히 전자부품 산업에서 최근 전극에 적극적으로 도입되는 무연 유리분말은 공정 온도의 상승으로 연결되어, 기판을 포함한 모든 재료 측면에서 광범위한 재검토를 요구하고 있다. 기본적으로 열가소성의 도전성 접착제에 지나지 않고, 합금 조성이 다소 바뀌었다고 해서 고온상태에서 신뢰성을 보증하는 것은 아니기 때문에 페이스트에 사용되는 새로운 무연 유리분말은 기능성 접착제로 열경화성인 것이 바람직하고 그 대표적인 예가 도전성 페이스트이다.

한편 회로 패턴을 형성하는 일반적인 방법인 코팅에서도 폐수에 기인하는 환경문제로부터 탈피하기위해 대체 기술의 요구가 높아지고 있으며 이에 따라 도전성 페이스트를 이 분야에 적용하는 움직임이 진행되고 있다. 특히 도전성 페이스트는 저저항의 미세회로 형성을 위한 것으로 기본적으로 수 마이크로미터의 선폭에도 대응할 수 있다. 그리고 요즘의 전자제품들은 고성능이면서 소형화 되고, 박막화 되어가는 추세이기 때문에 이러한 제품들을 제조하기 위해서는 저저항의 값을 가지는 소재가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 서로 다른 크기를 갖는 분말을 혼합하여 입자간 충전율을 높여 보다 치밀한 미세구조를 갖는 후막을 제조하기 위하여 상용의 *silver* 분말($0.8\ \mu\text{m}$ 와 $1.6\ \mu\text{m}$)을 1:2의 비로 혼합한 다음 나노 *silver* 입자를 첨가하여 *bimodal*형 *silver* 페이스트를 제조한 후 스크린 인쇄 하였고, 또한 후막의 치밀화를 향상시키기 위하여 유리분말을 액상소결 구동력으로 활용하였으며, 나노 *silver* 입자 첨가량과 유리분말 첨가량에 따른 소결성 및 전도성을 확인하고자 하였다.

제 2 절. 실험방법

본 실험에서는 3장과 같은 방법으로 나노크기의 silver 입자를 합성하였고, 제조된 분말의 특성은 x-선 회절분석 및 FE-SEM으로 확인하였다.

또한 무연의 저온 소성 silver 페이스트를 제조하기 위해 서로 다른 크기를 갖는 상용 silver 분말(0.8 μm 와 1.6 μm)을 혼합한 후 합성된 나노 silver 입자를 첨가하여 도전성 금속분말을 제조하였다. 페이스트 제조에 사용된 silver 분말은 70 wt%로 고정하였고, 환경적으로 매우 유해한 PbO 대신 유해성이 비교적 적은 무연의 유리분말(Bi_2O_3 계)을 사용하였고, 용제는 상용의 유기용매를 사용하였다.

도전성 금속분말을 제조하기 위해 0.8 μm 와 1.6 μm 크기를 갖는 상용의 silver 분말을 1:2로 혼합 한 후 액상환원법으로 제조된 나노 silver 입자를 5 wt%) 첨가하였다. 이러한 silver 혼합분말에, 3 wt%, 6 wt% 그리고 9 wt%의 유리분말과 유기용매(24-27 wt%)를 혼합된 금속분말에 각각 첨가하여 무연의 silver 페이스트 혼합 조성물을 제조하였고, 조성비는 Table 9에 나타내었다.

이렇게 제조된 페이스트는 페이스트 믹서로 1차 혼합한 후 3-roll 믹서를 사용하여 균일하게 분산한 후 마지막으로 페이스트 믹서로 최종 혼합하였다. 후막의 성형은 페이스트를 스크린 마스크(ST#400, 10 μm)로 알루미늄 기판에 스크린 인쇄한 후, 120°C에서 20분간 건조하여 휘발성 용매를 제거하고 300-550°C에서 15분간 열처리를 하여 제조하였다.

이렇게 제조된 후막을 FE-SEM으로 단면과 표면을 관찰하였고, image analyzer(i-solution DT)를 이용하여 표면의 기공율을 분석하였다. 마지막으로 후막의 표면저항은 4-point probe(CMT-SR 1000N)를 이용하여 측정하였다.

Table 9. The composition of silver paste with glass content

	Microparticles (wt%)		Nanoparticles (wt%)	Pb-free glass frit (wt%)	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
N5G9 Paste	21.5	43.5	5	9	21

제 3 절. 결과 및 고찰

Fig. 23은 구연산나트륨을 계면활성제로 사용하여 액상환원법을 통해 얻어진 나노 silver 입자를 X-선 회절 분석 및 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. 3장에서 얻어진 분말과 같은 35-85° 범위에서 silver 고유의 결정피크를 나타내었고 FCC 구조임을 확인할 수 있었다. FE-SEM으로 관찰한 결과, 3장에서 얻어진 분말과 같은 입도분포를 갖는 30-50 nm 크기의 입자들이 고르게 분포하고 있었다.

Fig. 24(a)는 서로 다른 크기를 갖는 상용의 silver 분말(평균 입자크기 0.8 μm 와 1.6 μm)을 혼합한 분말만을 사용한 N0G3 Paste를 스크린 프린팅하여 제작된 후막을 120°C에서 20분 동안 건조시킨 후 표면을 관찰한 사진이다. 페이스트 제조 시 사용된 유기용매 중 휘발성 성분은 제거되었고 상용의 silver 혼합분말과 유리분말의 입자들은 고르게 혼합되어 분포하였다.

Fig. 24(b)는 300°C에서 15분 동안 열처리한 후막의 표면을 관찰한 결과이다. 상용의 silver 입자들 사이에서 입자간에 넥크(neck)는 형성되었지만 유리분말(화살에 의해 표시)이 용해되지 않아 후막의 표면에서는 많은 기공들이 존재하였다.

Fig. 25는 N0G3 Paste로 제작된 후막을 400-550°C에서 15분간 열처리한 후 후막 표면을 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. 열처리 온도가 상승할수록 silver 입자의 성장이 일어났고 치밀화가 진행되었다. 또한 300°C에서 형성된 넥크(neck)는 점차 성장하고 치밀화가 진행되면서 입자 사이의 기공이 줄어들어 관찰할 수 있었다.

400°C에서 열처리한 후막의 경우(Fig. 25(a)), 유리상의 액상 pool(화살에 의해 표시)을 형성하였고 그 결과 표면의 치밀화가 덜 진행되었음을 알 수 있었다. 450°C에서 열처리한 후막의 경우(Fig. 25(b)) 액상의 점도가 낮아지면서 액상 pool이 silver 입자 사이로 더 많이 침투되었고 이로 인하여 표면의 치밀화

가 더 많이 진행되었다. 이러한 이유는 앞 3장에서 언급한 액상소결에 의한 치밀화 증가 때문이라 사료된다. 그러나 전극에 적용될 정도의 충분한 도전경로는 발달되지 못한 것으로 보인다.

Fig. 25(c)와 Fig. 25(d)에 나타난 후막의 경우 높은 소결온도로 인하여 후막전극을 형성하기 위한 도전경로가 충분히 발달한 것을 관찰할 수 있었다. 500°C에서 열처리한 후막의 경우 450°C부터 용해되어 분산된 액상으로 인하여 치밀화가 더욱 진행되어 기공의 수가 감소하였고, 550°C에서 열처리된 후막의 경우(Fig. 25(e)), 고상간의 소결에 의한 미세구조 발달로 치밀화 및 silver 입자가 2-4 μm 로 성장하였다.

Fig. 26은 N0G3 Paste로 제조된 후막표면을 image analyzer로 열처리온도에 따른 기공의 분율을 측정된 결과이다. 열처리온도가 증가할수록 기공의 분율은 8.0%에서 4.5%로 점차 감소하였다. 두 가지 상용분말을 혼합한 경우 1.6 μm 크기의 상용의 분말을 한 가지 사용한 N0 Paste의 후막보다 더 낮게 측정되는데, 이는 혼합분말의 사용으로 성형밀도가 높아져 치밀화가 더 크게 일어났기 때문이라 판단된다.

Fig. 27은 N0G3 Paste로 제조된 후막의 비저항을 측정된 결과이다. 400°C에서 550°C로 열처리온도가 증가함에 따라 후막의 비저항 값은 각각 6.0 $\mu\Omega\text{cm}$ 에서 3.8 $\mu\Omega\text{cm}$ 로 감소하였다. 열처리온도가 증가할수록 비저항 값이 감소하는 것은 소결밀도 증가에 따른 도전경로의 증가나 입계에서의 강한 결합으로 저항이 감소되기 때문인 것으로 보인다. 또한 1.6 μm 크기의 상용의 분말을 사용한 N0 Paste의 후막보다 비저항 값이 낮은 것은 앞에서 언급한 바와 같이 혼합분말의 사용으로 미세구조의 치밀화가 더욱 진행되어 전극을 형성할 수 있는 충분한 도전경로를 형성했기 때문이라 판단된다. 따라서 bimodal 형태의 혼합분말 사용이 입자의 성장 및 치밀화, 기공의 감소와 같은 후막의 미세구조를 변화시켜 전극의 저항을 감소시키는 긍정적 요인으로 작용하였다.

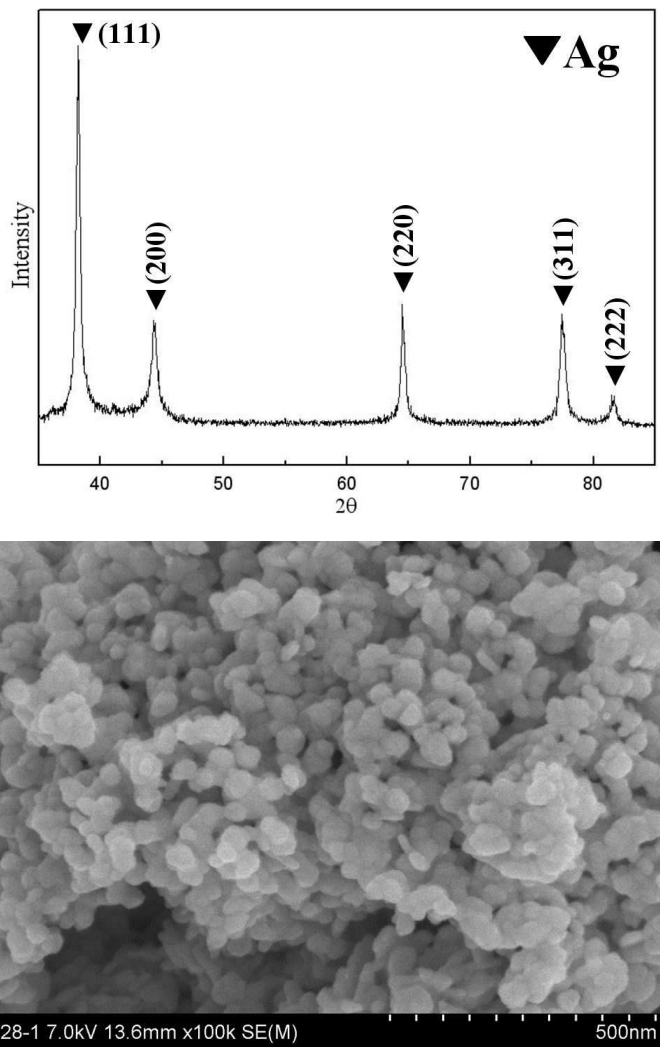


Fig. 23. XRD pattern and FE-SEM micrograph of silver nanoparticles.

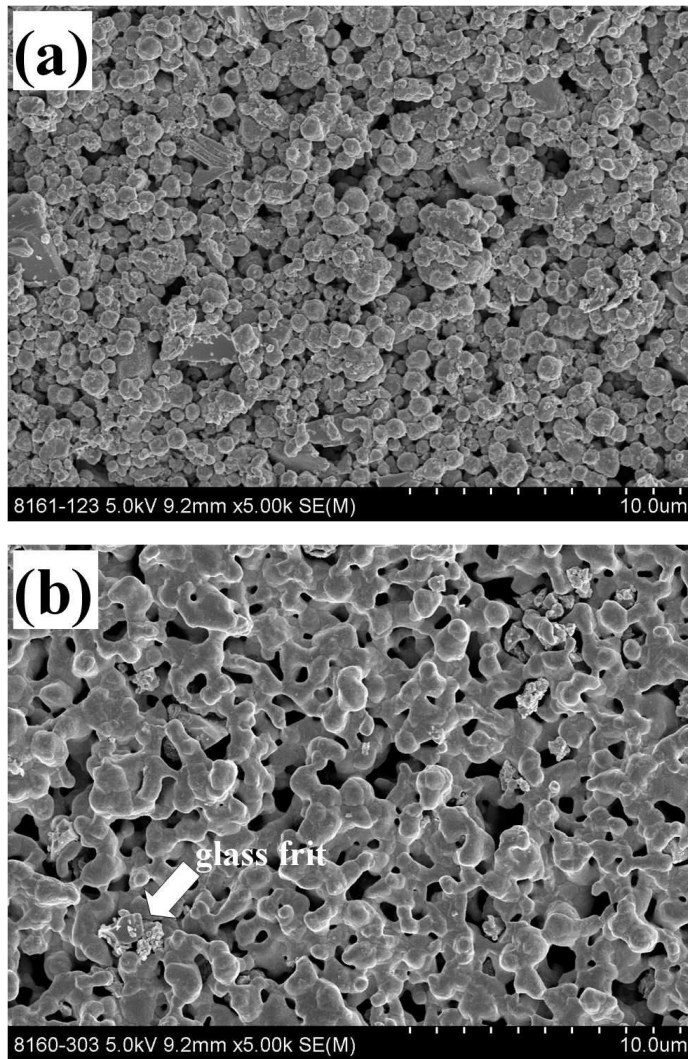


Fig. 24. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N0G3 Paste fired at (a) 120°C and (b) 300°C.

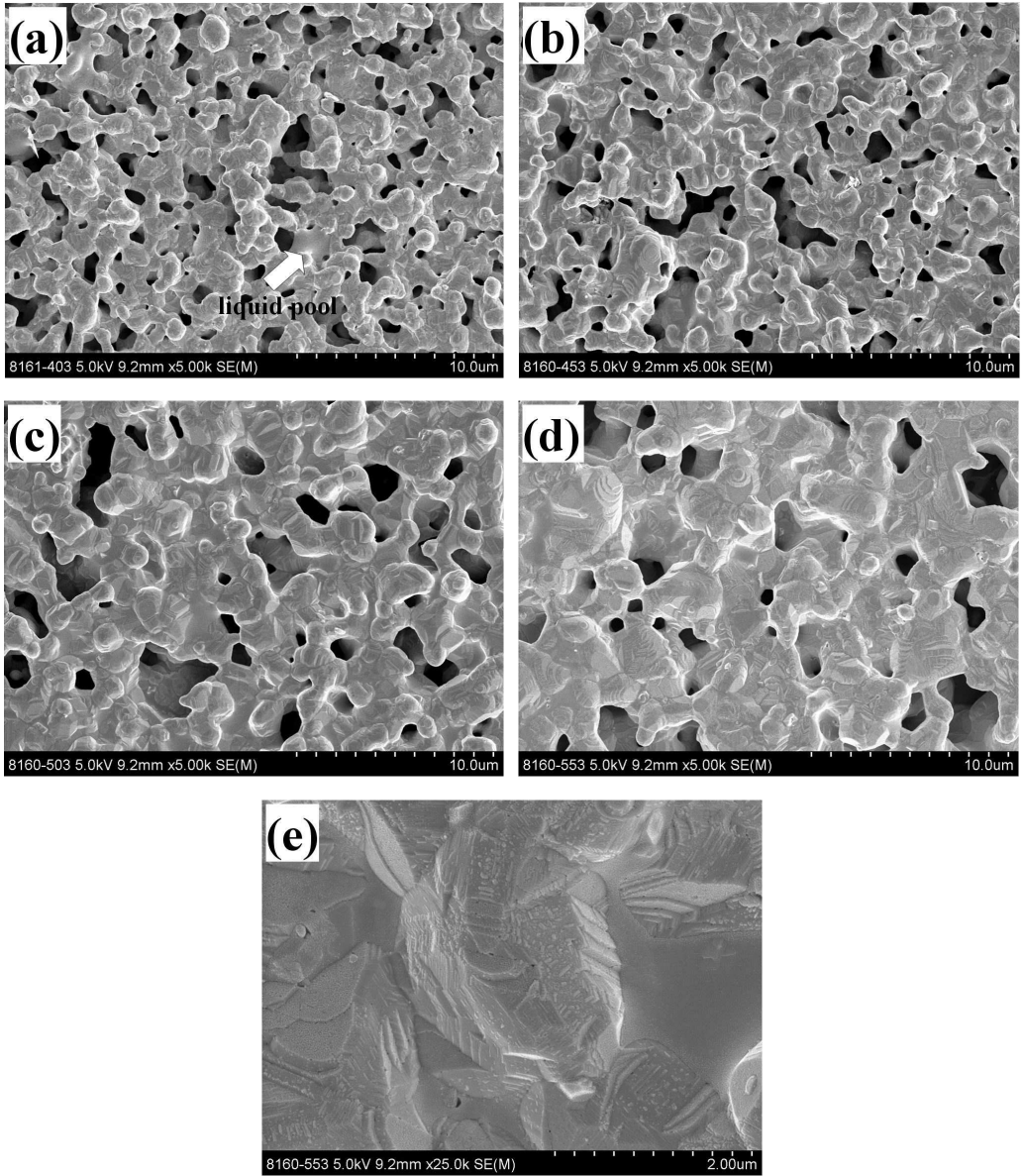


Fig. 25. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N0G3 Paste sintered at (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C and (e) a high magnification image of (d).

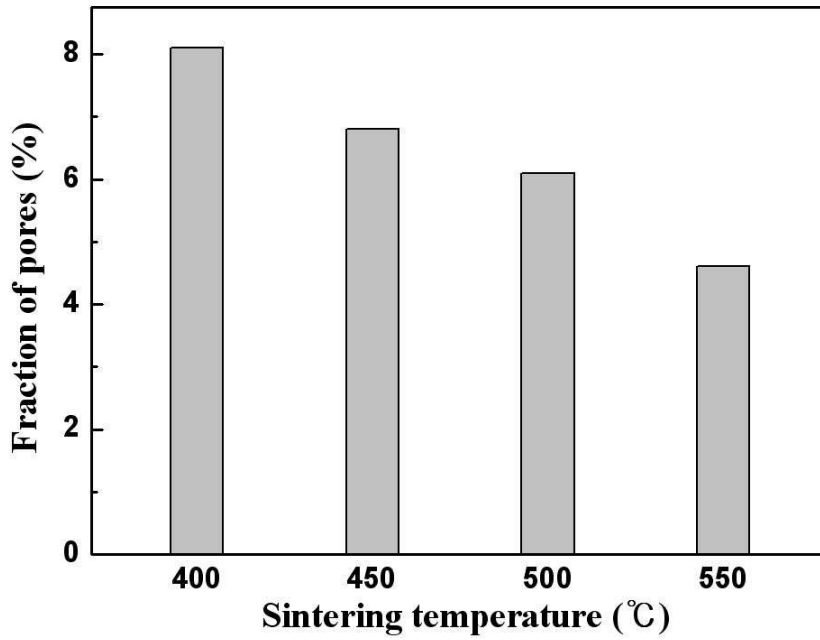


Fig. 26. Fraction of pores on thick film prepared from NOG3 Paste with sintering temperature.

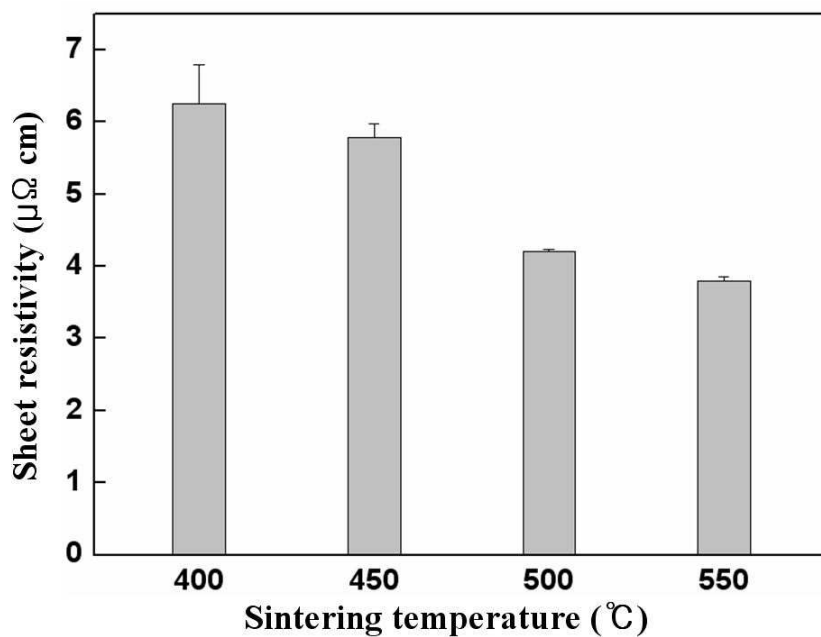


Fig. 27. Sheet resistivity of thick film prepared from N0G3 Paste as a function of sintering temperature.

Fig. 28(a)는 서로 다른 크기를 갖는 상용의 silver 분말(평균 입자크기 0.8 μm 와 1.6 μm)을 혼합한 분말에 나노 silver 분말(입자크기 평균 30-50 nm)을 5 wt% 첨가한 N5G3 Paste를 스크린 프린팅하여 제작된 후막을 120°C에서 20분 동안 건조시킨 후 표면을 관찰한 결과이다. 나노 silver 분말은 상용의 혼합분말과 유리분말의 입자들 사이에서 고르게 분포하고 있었다. 300°C에서 15분 동안 열처리한 후막의 표면을 관찰한 결과(Fig. 28(b)) 일부 상용 silver 입자들 사이에서 넥크(neck)가 형성되면서 소결이 진행되었지만, 유리분말(화살에 의해 표시)의 경우, 용해되지 않은 채로 남아 있었다. 그 결과 표면에서는 치밀화가 크게 진행되지 않아 많은 기공들이 관찰되었다.

Fig. 29는 N5G3 Paste로 제작된 후막을 400-550°C에서 15분간 열처리한 후 후막 표면을 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. 열처리 온도가 상승할수록 silver 입자사이에 유리분말이 녹아 스며들면서 액상소결이 일어나 치밀화가 진행되었고, 상용의 혼합분말로 제작된 N0G3 Paste의 후막과 비슷한 경향으로 미세구조가 발달하였다. 400°C에서 열처리한 N5G3 Paste의 후막의 경우(Fig. 29(a)), 상용의 혼합분말만을 사용한 N0G3 Paste의 미세구조보다 치밀화가 더욱 크게 진행된 것을 알 수 있었으며, 일부 유리분말이 녹아 액상 pool(화살에 의해 표시)을 형성하는 것이 관찰되었다.

450°C에서 열처리한 후막의 경우(Fig. 29(b)) 유리분말이 완전히 용해되어 silver 입자사이에 침투되었고, 이로 인한 입자의 재배열 및 모세관력에 의한 치밀화에 의하여 미세구조가 더욱 치밀해지는 것을 알 수 있었다. 500°C 이상에서 열처리한 경우(Fig. 29(c)와 Fig. 29(d)) 미세구조에서도 N0G3 Paste의 후막보다 치밀화가 더 진행되었다. 이러한 이유는 첨가된 나노 silver 입자들이 상용 silver 입자사이에 고루 분산되어(Fig. 29(e)) 소결조제로서 작용하여 미세구조의 치밀화에 기여했기 때문인 것이라 판단된다.

Fig. 30은 N5G3 Paste로 제조된 후막표면을 image analyzer로 온도에 따른 기공의 분율을 측정된 결과이다. 열처리온도가 증가할수록 기공의 분율은 8%

에서 3%로 점차 감소하였고, N0G3 Paste로 제조된 후막보다 더 낮은 기공분율을 나타내었다. 이러한 결과는 첨가된 나노 silver 입자가 큰 silver 입자의 치밀화를 더욱 가속화시켜 기공들 수를 감소시켰기 때문이라 판단된다.

Fig. 31은 N5G3 Paste로 제조된 후막의 비저항을 측정한 결과이다. 400°C, 450°C, 500°C 그리고 550°C의 열처리온도에 따라서 측정된 후막의 비저항 값은 각각 6.0 $\mu\Omega$ cm, 4.5 $\mu\Omega$ cm, 3.0 $\mu\Omega$ cm 그리고 2.5 $\mu\Omega$ cm이었다. 전체적으로 단일 분말을 사용한 경우나 나노분말을 사용하지 않은 경우에 비하여 낮은 비저항 값을 나타내었다. 이는 소결조제로 첨가한 나노 silver 입자가 소결밀도를 향상시켜 입자간 연결도를 크게하여 도전경로를 단축시키기 때문이라 판단되었다. 또한 첨가된 유리분말이 액상소결조제 역할을 한 후 열처리 온도가 증가면서 용해되어 기판쪽으로 이동하여 기판과의 부착성을 증가시키고, 이에 따라 silver 입자사이에는 유리분말양이 줄어 전도도가 낮아지는 것을 알 수 있었다.

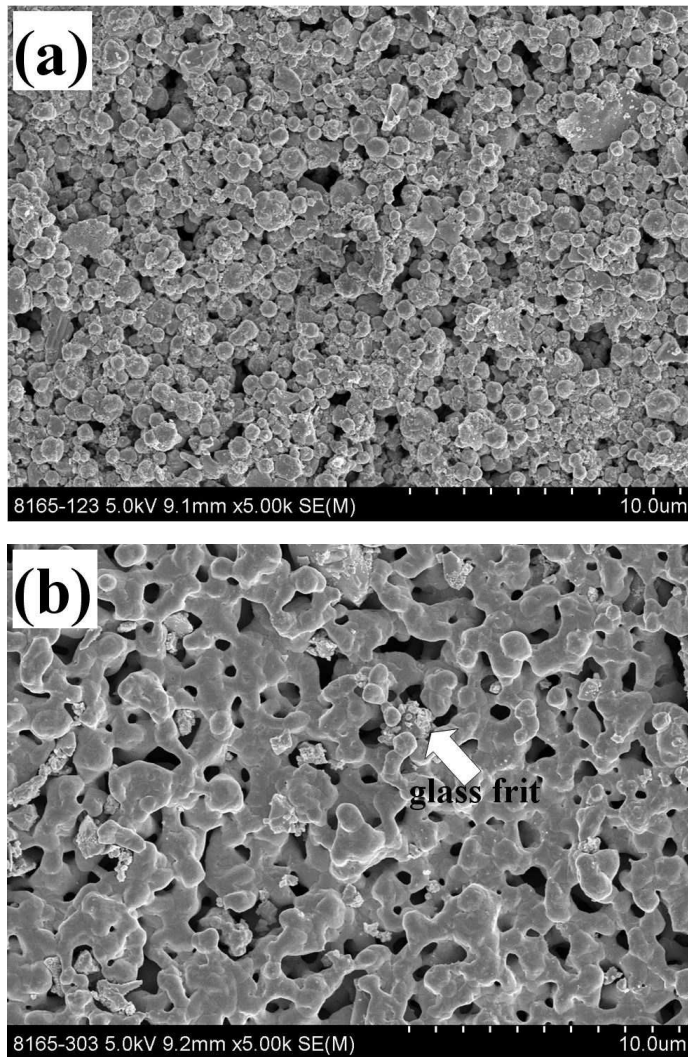


Fig. 28. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N5G3 Paste fired at (a) 120°C and (b) 300°C.

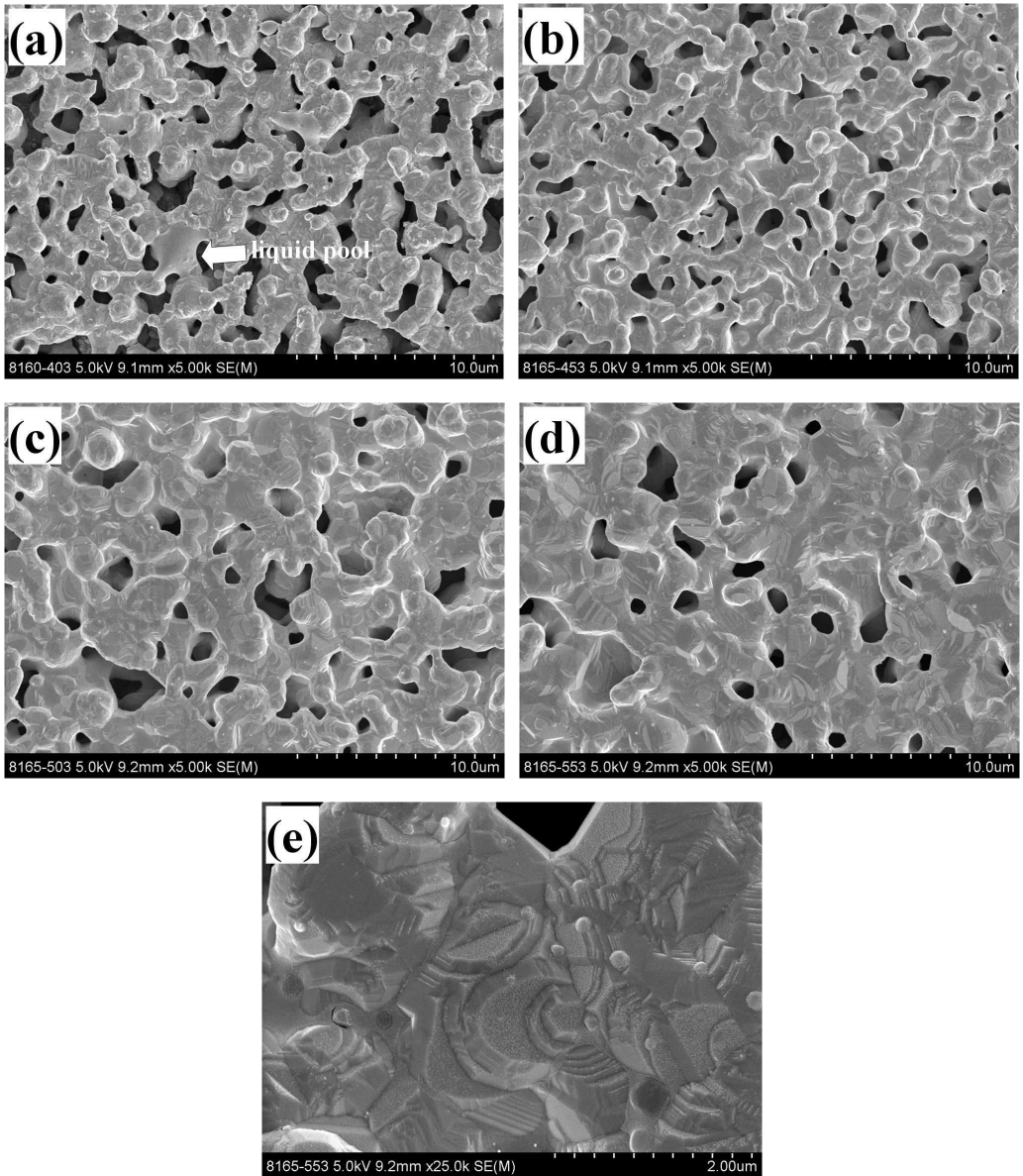


Fig. 29. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N5G3 Paste sintered at (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C and (e) a high magnification image of (d).

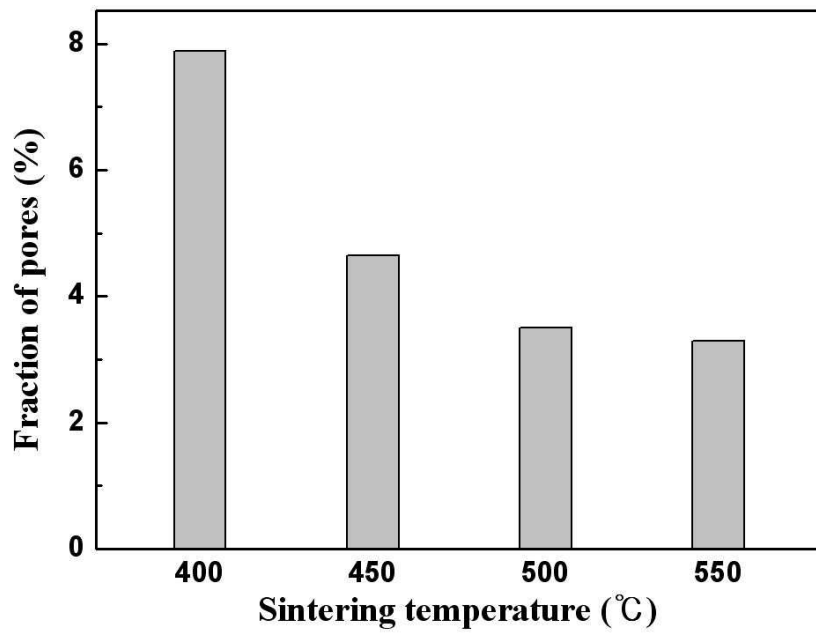


Fig. 30. Fraction of pores on thick film prepared from N5G3 Paste with sintering temperature.

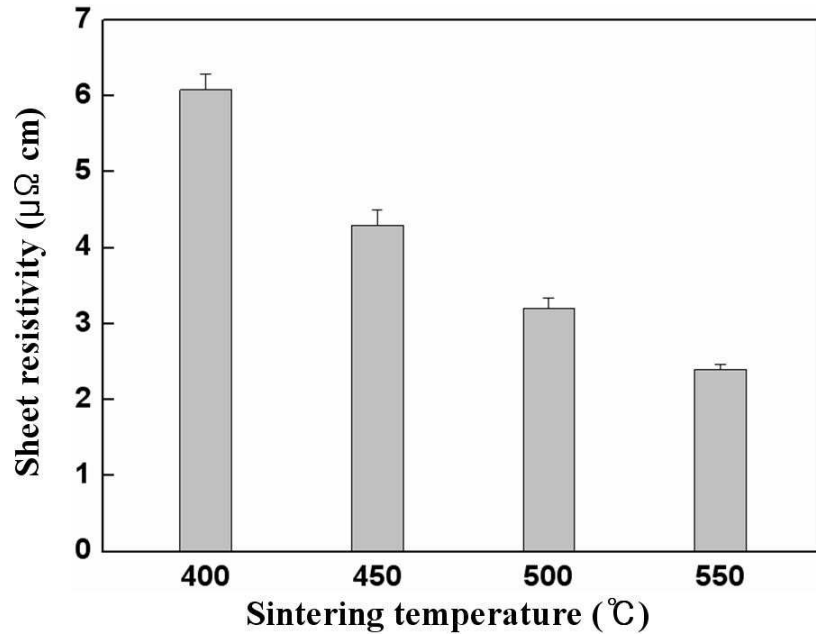


Fig. 31. Sheet resistivity of thick film prepared from N5G3 Paste as a function of sintering temperature.

서로 다른 크기를 갖는 상용의 silver 분말(평균 입자크기 0.8 μm 와 1.6 μm)을 혼합한 분말에 나노 silver 분말(평균 입자크기 30-50 nm) 5 wt%와 유리분말 6 wt%를 첨가한 N5G6 Paste를 스크린 프린팅하여 열처리한 후막의 경우, 상용의 silver 혼합분말과 나노 silver 입자들 사이에서 유리분말 3 wt%를 첨가한 후막보다 더 많은 유리분말이 고르게 분포하고 있는 것을 확인할 수 있었고(Fig. 32(a)), 또한 입자들 사이에서 넥크(neck)의 형성과 용해되지 않은 유리분말(화살에 의해 표시)을 관찰할 수 있었다(Fig. 32(b)).

Fig. 33은 N5G6 Paste로 제작된 후막을 400-550°C에서 15분간 열처리한 후 후막 표면을 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. 400°C에서 열처리한 N5G6 Paste의 후막의 경우(Fig. 33(a)), 유리분말 첨가량 증가로 많은 액상의 pool(화살에 의해 표시)을 관찰 할 수 있었고, 450°C에서 열처리한 후막의 경우(Fig. 33(b)), N5G3 Paste의 후막보다 미세구조가 더 치밀해진 것을 알 수 있었다. 이러한 이유는 유리분말의 첨가량이 증가하면서 생성된 많은 액상 pool이 silver 입자 사이로 침투하였고 그 결과 silver 입자 사이에서 충분한 액상소결이 발생했기 때문이라 사료된다.

Fig. 33(c)와 Fig. 33(d)의 미세구조의 경우에서도 N5G3 Paste의 후막보다 치밀화가 더 진행되었음을 알 수 있었다. 그러나 550°C에서 열처리된 후막의 고배율사진의 경우(Fig. 33(e)), N5G3 Paste의 후막에서 발견된 나노 silver 입자는 관찰할 수 없었다. 이러한 이유는 열처리온도가 증가하면서 금속입자 사이에 고루 분산된 액상의 유리분말이 첨가된 나노 silver 입자들의 용해·재석출을 활발히 진행시켰고 그 결과 치밀한 미세구조가 발달한 것으로 판단된다.

Fig. 34는 N5G6 Paste로 제조된 후막표면을 image analyzer로 온도에 따른 기공의 분율을 측정된 결과이다. 열처리온도가 증가할수록 기공의 분율은 5.5%에서 2.0%로 점차 감소하였고, N5G3 Paste로 제조된 후막보다 더 낮은 기공분율을 나타내었다. 이러한 이유는 증량된 유리분말이 금속입자의 재배열 및 소결 구동력을 더욱 가속화시켜 기공수를 감소시켰기 때문이라 판단된다.

Fig. 35는 N5G6 Paste로 제조된 후막의 비저항을 측정한 결과이다. 400°C, 450°C, 500°C 그리고 550°C의 열처리온도에 따라서 측정된 후막의 비저항 값은 각각 6.0 $\mu\Omega$ cm, 4.5 $\mu\Omega$ cm, 3.0 $\mu\Omega$ cm 그리고 2.5 $\mu\Omega$ cm이었고, N5G3 Paste의 후막보다 더 낮게 측정되는데, 이런 이유는 증량된 유리분말에 의한 향상된 액상소결효과로 입자의 재배열 및 모세관력에 의한 금속입자 사이의 접촉 면적이 보다 더 증가되어 도전 경로는 상대적으로 짧아졌기 때문이었다.

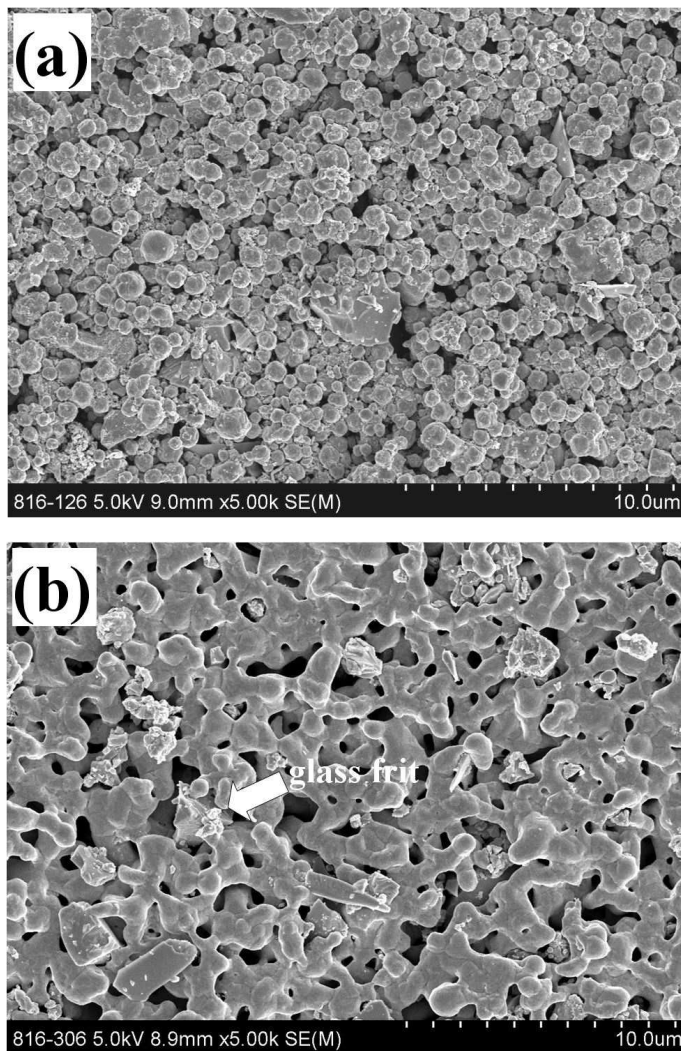


Fig. 32. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N5G6 Paste fired at (a) 120°C and (b) 300°C.

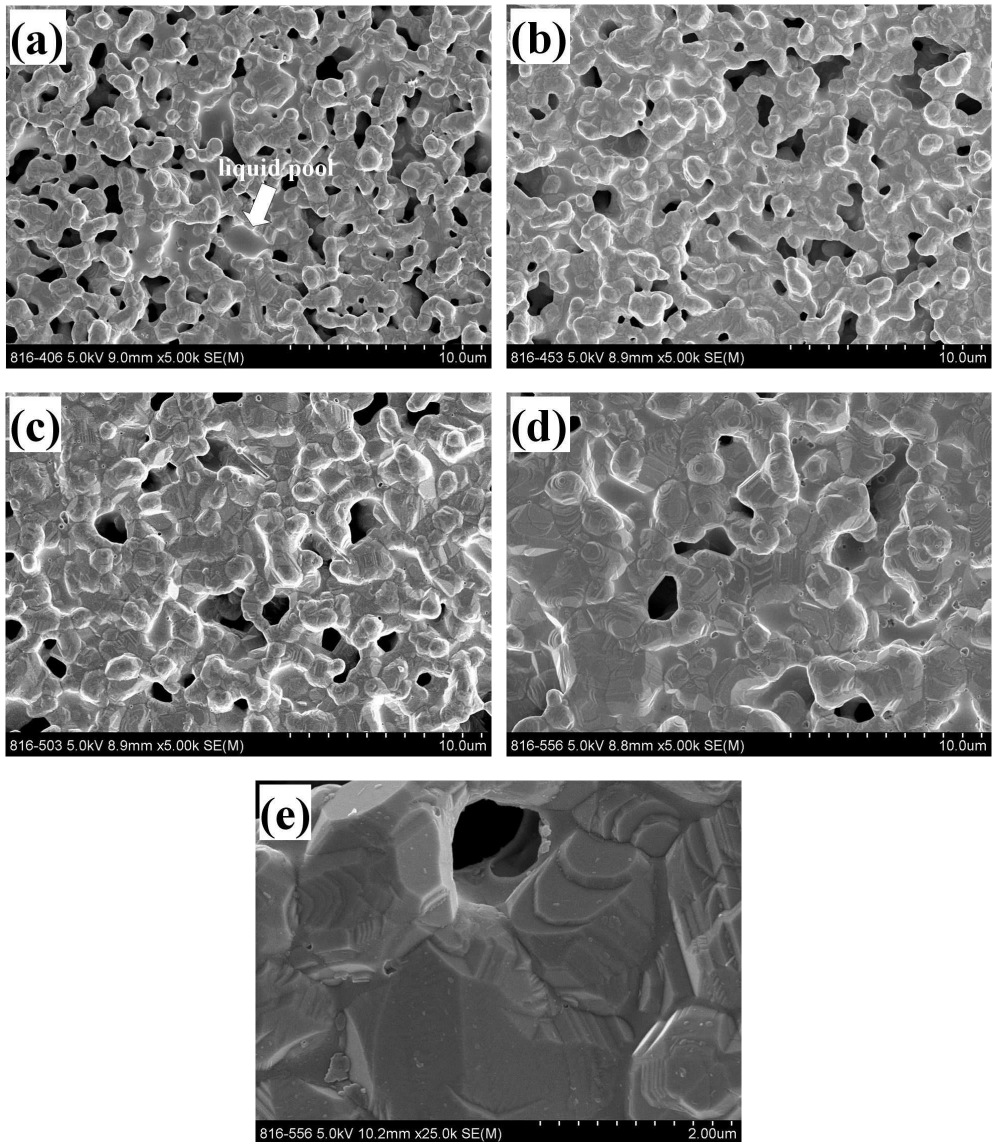


Fig. 33. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N5G6 Paste sintered at (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C and (e) a high magnification image of (d).

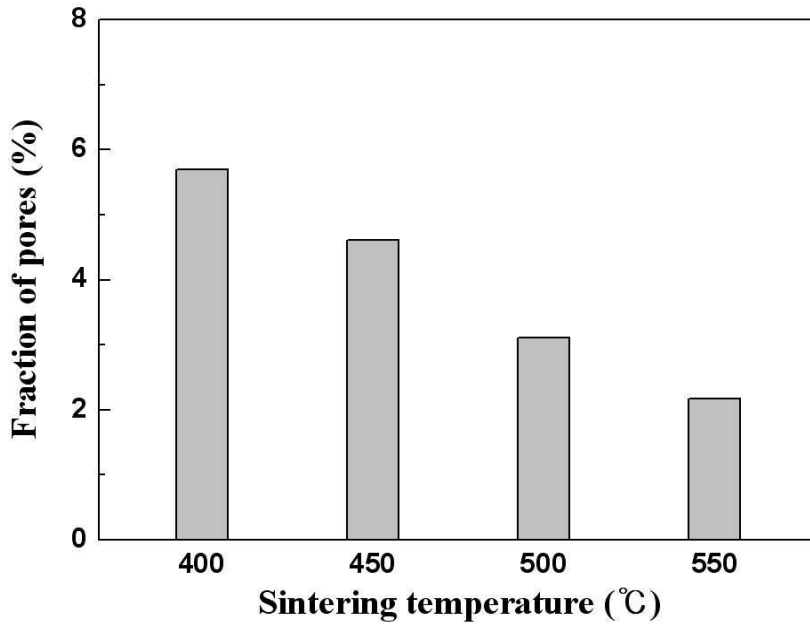


Fig. 34. Fraction of pores on thick film prepared from N5G6 Paste with sintering temperature.

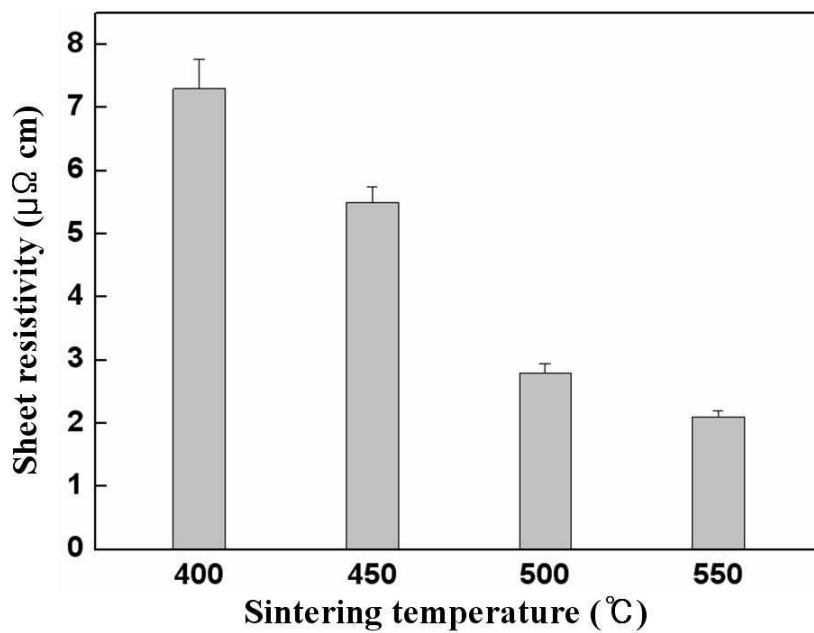


Fig. 35. Sheet resistivity of thick film prepared from N5G6 Paste as a function of sintering temperature.

서로 다른 크기를 갖는 상용의 silver 분말(평균 입자크기 0.8 μm 와 1.6 μm)을 혼합한 분말에 나노 silver 분말(평균 입자크기 30-50 nm) 5 wt%와 유리분말 9 wt%를 첨가한 N5G9 Paste를 스크린 프린팅하여 제작된 후막을 120°C에서 20분 동안 건조시킨 후막 표면(Fig. 36(a))과 300°C에서 15분 동안 열처리한 후막의 표면(Fig. 36(b))을 관찰한 결과, silver 입자들간 넥크(neck)가 형성되었고, 유리분말 첨가량이 증가함에 따라 많은 유리분말(화살에 의해 표시)이 용해되지 않고 silver 입자들 사이에 분산되어 있었다.

Fig. 37은 N5G9 Paste로 제작된 후막을 400-550°C에서 15분간 열처리한 후 후막 표면을 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. 400°C에서 열처리한 N5G9 Paste의 후막의 경우(Fig. 37(a)), 유리분말의 증량에 따라 N5G6 Paste보다 더 많은 액상 pool(화살에 의해 표시)이 관찰되었다. 그 결과 450°C에서 열처리한 후막의 경우(Fig. 37(b)), N5G6 Paste의 후막보다 더 활발한 액상소결 구동력으로 미세구조가 더 치밀해진 것을 알 수 있었다. 같은 이유로 Fig. 37(c)와 Fig. 37(d)의 미세구조의 경우에서도 N5G6 Paste의 후막보다 치밀화가 더 진행되었음을 알 수 있었다.

그러나 Fig. 33(f)에 나타낸 EDS 분석결과, Fig. 33(e)의 입계에서는(별표에 의해 표시) 유리분말의 주성분인 Bi가 측정되었다. 이러한 이유는 과잉의 유리분말이 열처리온도가 증가하면서 silver 입계사이에서 빠져나가지 못하고 국부적으로 액상 pool을 형성했기 때문이라 판단된다.

Fig. 38은 N5G9 Paste로 제조된 후막표면을 image analyzer로 온도에 따른 기공의 분율을 측정한 결과이다. 열처리온도가 증가할수록 기공의 분율은 4%에서 1%로 점차 감소하였고, N5G6 Paste로 제조된 후막보다 더 낮은 기공분율을 나타내는 것을 알 수 있었다. 유리분말 첨가량이 더 증가함에 따라 액상소결 효과로 금속입자 재배열 및 치밀화를 더욱 가속화시켰기 때문이었다.

Fig. 39는 N5G9 Paste로 제조된 후막의 비저항을 측정한 결과, 400°C에서 550°C로 열처리온도가 증가하면서 비저항 값은 각각 8.0 $\mu\Omega\text{cm}$, 6.0 $\mu\Omega\text{cm}$, 4.0

$\mu\Omega\text{ cm}$ 그리고 $3.0\ \mu\Omega\text{ cm}$ 이었다. N5G6 Paste로 제조된 후막보다 더 높은 비저항 값을 나타내었는데, 이러한 이유는 앞에서 언급된 유리분말 첨가량의 증가로 인해 미세구조는 더욱 치밀해졌으나 열처리 온도가 증가하면서 silver 입계에서 미처 빠져나가지 못한 유리분말이 후막의 전도도를 나쁘게 하였기 때문이라 사료된다.

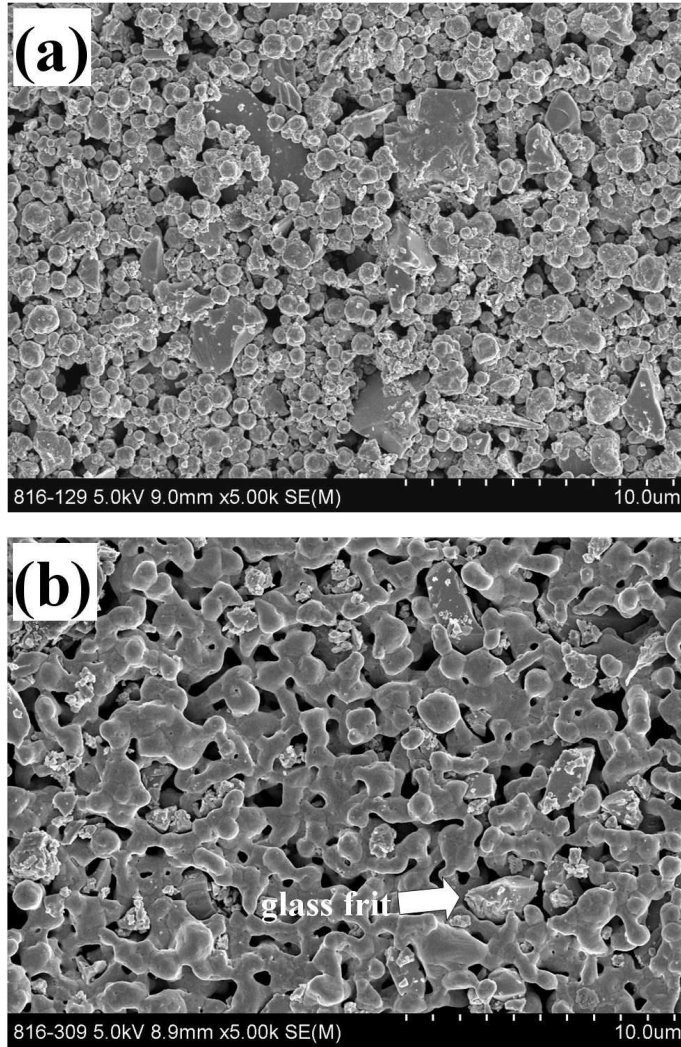


Fig. 36. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N5G9 Paste fired at (a) 120°C and (b) 300°C.

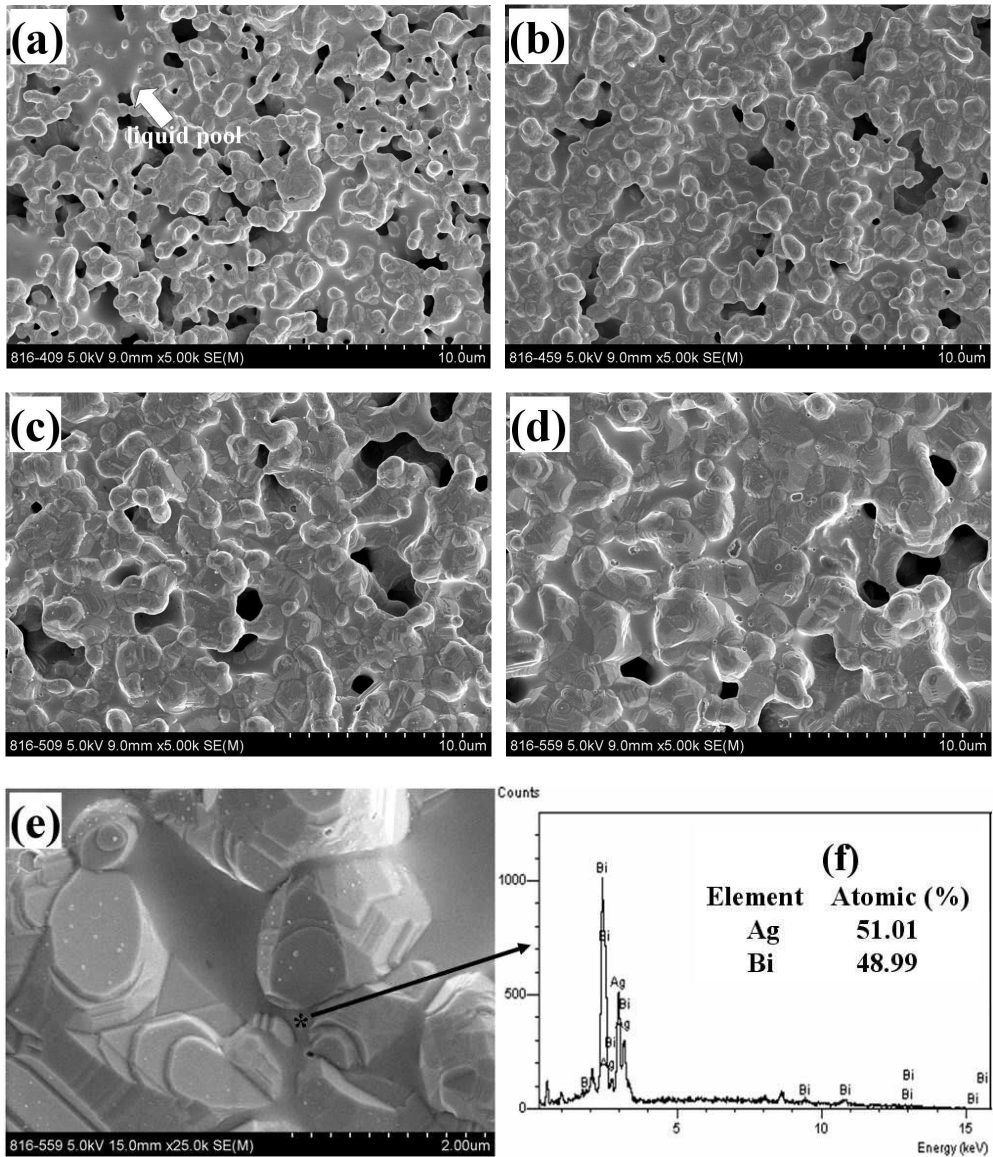


Fig. 37. FE-SEM micrographs of thick film prepared from N5G9 Paste sintered at (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C, (e) a high magnification image of (d) and (f) EDS analysis on the region, marked with an asterisk, in picture of (e).

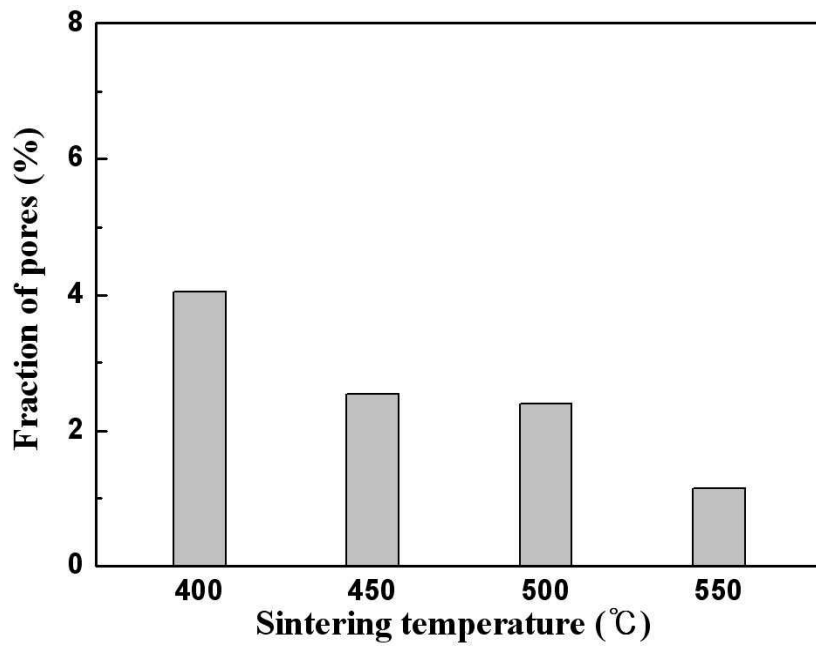


Fig. 38. Fraction of pores on thick film prepared from N5G9 Paste with sintering temperature.

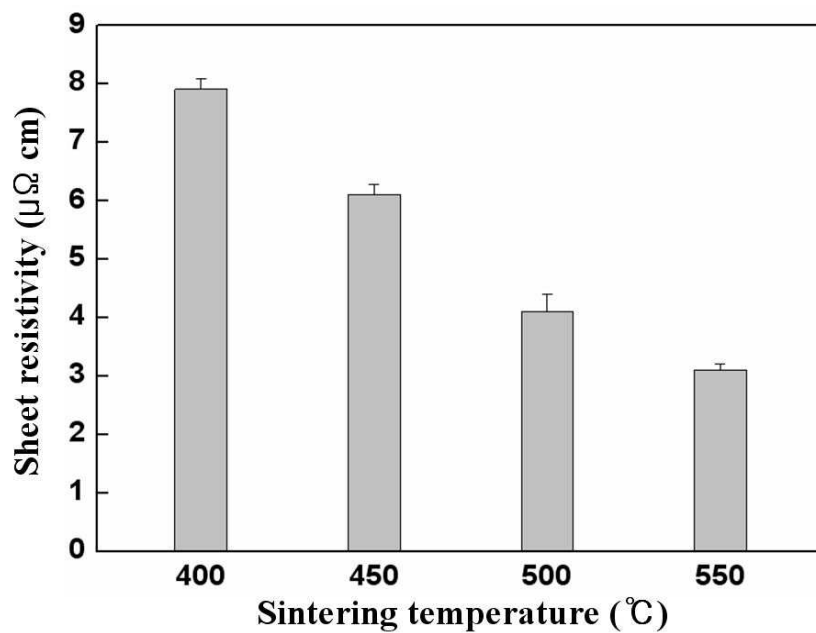


Fig. 39. Sheet resistivity of thick film prepared from N5G9 Paste as a function of sintering temperature.

제 4 절. 결 론

본 연구에서는 치밀한 미세구조 및 낮은 비저항 값을 갖는 후막을 제조하기 위하여 서로 다른 크기를 갖는 상용의 silver 분말(입자평균 0.8 μm 와 1.6 μm)을 1:2의 비로 혼합하여 성형밀도를 높였고, 이렇게 혼합한 상용분말에 5 wt%의 나노 silver 분말을 소결 조제로서 페이스트에 첨가하여 스크린 프린팅으로 후막을 제조 한 후, 유리분말의 첨가량 및 소성온도에 따른 후막의 미세구조 및 그에 따른 전도성을 고찰하였다.

상용의 혼합분말을 사용한 페이스트 후막의 경우 상용의 1.6 μm 크기 분말만을 사용한 페이스트보다 치밀한 미세구조 및 낮은 비저항 값을 나타내었는데, 이러한 이유는 혼합분말 사용으로 인하여 후막의 성형밀도가 증가하였고 그 결과 열처리 시 기공율이 감소하였기 때문이라 판단된다.

유리분말의 첨가량이 증가할수록 활발한 액상소결 효과로 금속입자들의 치밀화를 가속시켜 후막전극이 균일하고 치밀한 미세구조로 발달하였다. 그 결과 유리분말 9 wt%를 첨가한 N5G9 Paste로 제조한 후막이 가장 낮은 기공율과 치밀한 미세구조로 발달하였다. 그러나 일부의 유리상이 열처리 온도가 증가하면서 미처 silver 입계에서 빠져나가지 못하여 국부적으로 액상 pool을 형성하였고, 그 결과 후막의 균일도는 나빠져 비저항 값이 높게 나타났다. 전체적으로 유리분말 6 wt%를 첨가한 N5G6 Paste로 제조한 후막이 가장 낮은 비저항 값을 갖고 있었다. 또한, 금속과 기관의 부착력을 위해 사용되는 유리분말의 첨가량의 변화가 후막전극의 미세구조 발달 및 전도성에 크게 영향을 주었다.

제 5 장. 종합 결론

전극용 저온소성 무연 silver 페이스트를 제조하기 위하여 나노입자가 갖는 높은 표면에너지의 특성을 활용하기 위해 액상환원법을 이용하여 나노 silver 분말을 합성하였고 이를 소결조제로서 사용하였다. 또한 후막전극의 전도성 향상을 위하여 나노 silver 분말과 유리분말의 첨가량을 달리하여 제조한 페이스트를 스크린 프린팅하여 서로 다른 온도에서 소성한 후막의 미세구조를 관찰하고 비저항을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 저온소성 페이스트의 소결조제로 사용하기 위한 나노 silver 분말을 액상 환원법을 통하여 30-50 nm의 크기로 합성하였다.
2. 상용의 silver 분말(입도분포 1.6 μm) 합성된 나노 silver 분말(5-20 wt%) 첨가하여 후막을 제조하고 미세구조 및 비저항 변화를 관찰한 결과, 첨가된 나노 silver 분말이 상용의 silver 분말의 넥크(neck)에서 분산되어 치밀화를 촉진시키는 소결 조제로 사용하는 것이 유용하였다. 그러나 나노 silver의 첨가량이 증가할수록 과잉의 나노 silver 분말이 상용입자의 자유 표면에 부착되거나 나노입자끼리 응집하면서 미세구조는 덜 치밀해졌고 그 결과 비저항 값이 증가하는 것을 알 수 있었다. 결과적으로, 나노 silver 분말 5 wt%를 첨가했을 때 가장 치밀한 미세구조와 가장 좋은 비저항 값을 갖는 후막전극을 제조할 수 있었다.
3. 후막의 성형밀도를 향상시키기 위해 서로 다른 크기를 갖는 상용의 silver 분말(입도분포 0.8 μm 와 1.6 μm)을 1:2의 비로 혼합하여 사용한 페이스트의 경우, 혼합분말 사용으로 후막의 성형밀도가 증가하였고, 열처리 시 후막의 기공을 감소가 크게 나타나 상용의 1.6 μm 크기 분말만을 사용한 페이스트보다 더욱 치밀한 미세구조 및 낮은 비저항 값을 나타내었다.
4. 서로 다른 크기를 갖는 상용의 silver 분말(입도분포 0.8 μm 와 1.6 μm)에

나노 silver 분말 5 wt%를 첨가한 후, 유리분말을 3 wt%부터 9 wt%로 변화시켜 첨가한 후막의 미세구조 및 비저항 변화를 관찰한 결과, 유리분말 첨가량이 증가 할수록 액상소결 효과의 증가로 인하여 후막의 미세구조가 보다 더 치밀해졌지만 열처리 온도가 증가하면서 유리상이 silver 입계에서 미처 빠져나가지 못하여 입계간에서 비저항 값이 상승하는 결과를 초래하였다. 그 결과 유리분말 9 wt%를 첨가한 후막전극이 가장 치밀한 미세구조를 보였지만 전기 전도도는 감소하였다. 따라서 유리분말 6 wt% 및 나노 silver 입자를 첨가하여 제조한 후막전극이 가장 좋은 비저항 값을 나타내었다.

본 연구에서 나노 silver 입자를 소결조제로서 첨가하여 제조한 저온소성 무연 silver 페이스트는 친환경적이면서 저온에서도 좋은 비저항 값을 갖기 때문에, 이를 이용하여 전극용 소재로서 활용된다면 여러 분야에서 유용하게 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. "Thick Film Devices, Processes and Applications", Published by BCC Research, 2004.
2. Y. S. Chung and H. G. Kim, *IEEE Trans. Comp. Hybrids, Manuf. Technol.*, 11: 195, 1988.
3. N. B. Bell, C. B. Diantonio and D. B. Dioms, *J. Mater. Res.* 17, 2423, 2002.
4. 손영배, *요업기술* 12: 44, 1997.
5. S. D. Park . H. G. Kang, Y.H. Park, and J. D. Mun, *J. Microelectrics and packaging Soc.*, 40: 25, 1999.
6. M. Skurski, M. Smith, R. Draudt, D. Amey, S. Horowitz, and M. Champ, *Int. J. Microcircuits and Electronic Packaging*, 21: 355, 1998.
7. B. Walton, *Radio Electron. Eng.*, 43: 139, 1975.
8. J. R. Larry, R. M. Rosenberg, and R. O. Uhler, *IEEE Trans. Compon. Packag. Techol.*, CHMT-3: 211, 1980.
9. R. W. Vest, *Ceram. Bull.* 65: 631, 1986.
10. H. H. Nersisyan, J. H. Lee, H. T. Son, C. W. Won, and D. Y. Maeng, *Mater. Res. Bull.*, 38: 949, 2003.
11. S. B. Rane, T. Seth, G. J. Phatak, D. P. Amalnerkar, and B. K. Das, *Mater. Lett.*, 57: 3096, 2003.
12. J. C. Lin, and C. Y. Wang, *Mater. Chem. Phys.*, 45: 253, 1996.
13. R. H. Kalton. *J. Am. Ceram. Soc. Inc.*, New York, 1979.
14. 손명모, 박회찬, 이현수, 강원호, *한국 재료 학회지*, 1: 42, 1991.
15. S. Rane, V. Puri and D. Amalnerkar, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 11: 667, 2000.
16. C. R. Chang, and J. H. Jean, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81: 2805, 1998.
17. G. H. Hwang, H. J. Jeon, and Y. S. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85: 2859, 2002.
18. M. S. Chang, B. J. Pae, Y. K. Lee, B. G. Ryu, and M. H. Park, *J. Inform. Display* 2: 39, 2001.
19. T. Takamori, "Solder glasses", Academic Press. Inc., New York, 173, 1979.

20. K. M. Nair, *Glass for electronic application* 58, 1992.
21. E. S. Lim, B. S. Kim, J. H. Lee, and J. J. Kim, *J. Non-Cryst. Solids*, 352: 821, 2006.
22. T. H. Ramsy, *Solid Stast Tech.*, 15: 29, 1972.
23. H. Tanigawa et al., *大阪工業技術試験所報*, 96, 1983.
24. Y. H. Jin, Y. W. Jeon, B. C. Lee, and B. K. Ryu, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 39: 184, 2002.
25. T. Ogawa, M. Ootantai, T. Asai, M. Hasegawa, and O. Ito, *IEEE Trans. Comp. Hybrids Manuf. Technol.*, Part A 17: 625, 1994.
26. 김병기 “나노재료기술의 개발동향 및 전망” 전자부품연구원 기술세미나
27. J. R. Groza, A. Zavaliandgos, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 5, 24, 2003.
28. Q. Jiang, H. X. Shi, and M. Zhao, *J. Chem. Phys.* 11, 2176 (1999).
29. J. G. Bai, Z. Z. Zhang, J. N. Calata, and G. Q. Lu, *IEEE Trans. Compon. Packag. Techol.* 29, 589, 2006.
30. 이창식, 유재륜, 정경원, 최승철, 한국세라믹학회지, 38: 628, 2001.
31. 손명모, 감직상, 박희찬, 이서우, 문중수, 요업학회지, 26: 829, 1989.
32. D. A. Uhimann, and N. J. Kvenidl, *Glass science and technology*, 2: 169, 1984.
33. 오영제, “무연계 투명유전체 재료개발 동향”, 월간 세라믹스 5: 65, 2006.
34. 대주전자재료, “구형 형광체용 페이스트 기술 개발”, 과학기술부, 2003.
35. 김선근, 화학공업과 기술 16: 1998.
36. Lu Ting and R. Gronskey, *J. Mater. Res.* 3: 1367, 1988.
37. H. Hahn and R. S. Averback, *J. Appl. Phys.*, 67: 1113, 1990.
38. I. M. Yakutik, G. P. shevchenko, G. A. Branitsky, V. V. Sviridov, *Colloids and Surfaces A: Phy. Eng. Aspects*, 00: 1, 2002
39. D. Van Hyning and C. Zukoski, *Langmuir*, 14: 70304, 1998.
40. T. Pal, T. Sau, and N. Jana, *J. Colloi. and Inter. Sci.*, 202: 30, 1998.
41. D. Van Hyning, W. Klemperer, and C. Zukosi, *Langmuir*, 17: 3128, 2001.
42. C. Suryanarayana, G. E. Korth, f. H. Froes, and J. Hebeisen, *Synthesis and Processing of nanocrystalline powder*: Edited by D. L. Bourell, A Publication of TMS, 133, 1996.
43. A. Calka. A. P. Radlinski, R. A. Shanks, and A. P. Pogany, *J. Mater. Sci.*

Lett., 10: 734, 1991.

44. L. L. Ye and M. X. Quan, *Nanostruct. Mater.*, 5: 2, 1995.
45. 박종구, *Nano Weekly* 48: 11, 2003.
46. 안재평, 박종구, *세라미스트* 5: 27, 2002.
47. 조영환, *세라미스트* 5: 37, 2002.
48. 이종우, 이요한, 윤현남, *고분자과학과 기술* 18: 233, 2007.
49. 전자부품연구원, "PDP 부품소재 산업동향", 2003.

List of Publications

1. S. H. Park, D. S. Seo and J. K. Lee, "Electrical Properties of Silver Paste Prepared from Nanoparticles and Lead-free Frit" *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 7(11):3917-3919, 2007.
2. S. H. Park, D. S. Seo and J. K. Lee, "Preparation of Pb-free silver paste containing nanoparticles" accepted publication to the *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 2007.
3. S. H. Park, D. S. Seo and J. K. Lee, "Fabrication of Pb-free Silver Paste and Thick Film Adding Silver Nanoparticles" *Solid State Phenomena*, 124-126:639-642, 2007.
4. S. H. Park, D. S. Seo and J. K. Lee, "Sinterability and Conductivity of Silver Paste with Pb-free Frit" accepted publication to *Curr. Appl. Phys.*, 2007.
5. S. H. Park, K. J. Park, W. Y. Jang and J. K. Lee, "Preparation of Lead-free Silver Paste with Nanoparticles for Electrode" *J. Kor. Soc. Heat Treatment*, 19(4):219-224, 2006.
6. S. H. Park, D. S. Seo and J. K. Lee, "Influence of Silver Nanoparticles on the Sintered Properties of Silver Paste." The Spring Meeting of the Korean Ceramic Society 2006, P.49, Sungkyunkwan University, 21-22 Apr, 2006.
7. K. H. Hwang, S. H. Park, K. J. Park and J. K. Lee, "Preparation of Pb-free Silver Paste with Nanoparticles for Application of PDP Electrode" *The Industrial Technology Research Chosun University*, 28(1):143-151, 2006.
8. S. H. Park, D. S. Seo and J. K. Lee, "Fabrication of Silver Paste and Thick Film Adding Silver nanoparticles" *IUMRS-ICA-2006*, P.176, Hotel Shilla, Jeju, Korea, 10-14 September, 2006.
9. S. H. Park, K. J. Park and J. K. Lee, "Low Temperature Sintering and

- Conductivity of Pb-Free Silver Paste on Content of Nanoparticles.” The Fall Meeting of the Korean Ceramic Society 2006, P.77, Hoter Inter-Burgo, Daegu, 19-20 Oct., 2006.
10. K. J. Park, S. H. Park and J. K. Lee, “Microstructures of Silver Nanoparticles Varying Type and Concentration of Surfactants.” The Fall Meeting of the Korean Ceramic Society 2006, P.59, Hoter Inter-Burgo, Daegu, 19-20 Oct., 2006.
 11. S. H. Park, K. J. Park, D. S. Seo and J. K. Lee, “Preparation of Lead-Free Silver Paste Adding Nanoparticles for Low-Temperature Sintering.” Asian Conference on Nanoscience & Nanotechnology, P.390, Busan, Korea, 1-4 November, 2006.
 12. K. J. Park, S. H. Park, D. S. Seo and J. K. Lee, “Synthesis of Seed-Mediated Silver Colloid by Chemical Reduction Method.” Asian Conference on Nanoscience & Nanotechnology, P.421, Busan, Korea, 1-4 November, 2006.
 13. S. H. Park, K. J. Park, D. S. Seo and J. K. Lee, “Electrical Properties of Silver paste Prepared from Nanoparticles and Lead-free Frit.” 2006 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology, P.272, Gwangju Institute of Science and Technology, Gwangju, Korea, 7-8 Dec., 2006.
 14. K. J. Park, S. H. Park, D. S. Seo and J. K. Lee, “Synthesis of High Concentrated Silver Colloids Using Surfactant.” 2006 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology, P.232, Gwangju Institute of Science and Technology, Gwangju, Korea, 7-8 Dec., 2006.
 15. S. H. Park, K. J. Park and J. K. Lee, “Effect of Lead-free Frit Content on Sinterability of Silver Paste Adding Nanoparticles” The 8th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, P.71, Kyushu university, Fukuoka, Japan, 11-14 Jan., 2007.
 16. S. H. Park, K. J. Park, D. S. Seo and J. K. Lee, “Improvement of

- Conductivity in Silver Paste by Utilizing Nanoparticles and Lead-free Frit" Recent Advances in Composite Materials (ICRAM-2007), Editor by Vijay K. Srivastava, M Singh, Nemkumar Banthia, Aftab A. Mufti, 773-776, 2007.
17. S. H. Park, D. S. Seo and J. K. Lee, "Effect of Nanoparticles Content Variation on Conductivity of Silver Thick Film" The Spring Meeting of the Korean Ceramic Society 2007, P.72, YonSei University, 20-21 Apr, 2007.
 18. S. H. Park, D. S. Seo and J. K. Lee, "Conductivity Enhancement of Silver Paste Utilizing Nanoparticles and Lead-free Frit" 2007 MPIF/APMI International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials, P36, Colorado Convention Center, Denver, United states America, 13-16 May, 2007.
 19. S. H. Park, H. G. Han, D. S. Seo and J. K. Lee, "Effect fo Bi₂O₃ Content on the Sintering and Conductivity of Silver Thick Film" International Symposium on Electroceramics 2007, P43, KIST, Seoul, Korea, 17-18 May, 2007.
 20. S. H. Park, D. S. Seo, G. S. Yang and J. K. Lee, "Annealing of Silver Paste with Ternary Particle Size" International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering (SMN 2007), P75, Harbin Institute of Technology, Harbin, P. R. China, 1-4 July, 2007.
 21. S. H. Park, D. S. Seo, K. H, Hwang, H. Kim and J. K. Lee, "Preparation of Silver Paste with Bismuth-based Glass Frit and Silver Nanoparticles" 2nd International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NanoSmat2007), P316, Alvor, Algarve, Portugal, 9-11 July, 2007.
 22. S. H. Park, D. S. Seo and J. K. Lee, "Sinterability and Conductivity of

- Silver Paste Varying Pb-free Frit Content" NANO KOREA 2007 Symposium, P265, KINTEX, Goyang, Korea, 29-31 August, 2007.
23. S. H. Park, D. S. Seo and J. K. Lee, "Sinterability and Conductivity of Nanoparticles-dispersed Silver Paste for Low Sintering Temperature" The International Conference of the Korea Ceramic Society for 50th Anniversary, P72, aT Center, Seoul, Koera, 8-10 Nov., 2007.
24. S. H. Park, D. S. Seo and J. K. Lee, "Effect of Lead-free Frit on Sinterability of Nanoparticles-dispersed Silver Paste" 2007 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology, P.304, Kimdaejung Convention Center, Gwangju, Korea, 8-9 Nov., 2007.
25. S. H. Park, K. J. Park and J. K. Lee, "The Role of Glass Contents on the Conductivity of Pb-free Silver Paste" The 9th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, submitted.

List of Awards

1. Yangsong Poster Award, Presented at The Fall Meeting of the Korean Ceramic Society, The Koera Ceramic Society, 19 Oct., 2006.
2. Best Poster Presentation Award, Presented at 2007 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology, Gwangju-Jeonnam Nano Technology Union, 9 Nov. 2007