

2009년 8월

석사학위논문

무연계 도전성 페이스트의
미세구조와 전기저항에 미치는 실버
및 프릿 입자 크기의 영향

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과

한 현 근

무연계 도전성 페이스트의
미세구조와 전기저항에 미치는 실버
및 프릿 입자 크기의 영향

Particle size effect of silver and glass-frit
on the microstructure and electrical resistivity
of lead-free conductive paste

2009년 8월 25일

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과

한 현 근

무연계 도전성 페이스트의
미세구조와 전기저항에 미치는 실버
및 프리트 입자 크기의 영향

지도교수 이 종 국

이 논문을 공학석사학위신청 논문으로 제출함.

2009년 4월

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과

한 현 근

한현근의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 장 우 양 인

위 원 조선대학교 교수 이 종 국 인

위 원 조선대학교 부교수 양 권 승 인

2009년 5월

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	4
제 1 절. 도전성 페이스트	4
제 2 절. 도전성 전극재 조성과 기능	8
제 3 절. 전극재 페이스트의 혼합	15
제 4 절. 실버 입자 제조	16
제 3 장. 단일형 실버 입자크기가 도전성 페이스트 의 미세구조 및 전기저항에 미치는 영향	17
제 1 절. 서 론	17
제 2 절. 실험방법	19
제 3 절. 결과 및 고찰	24
제 4 절. 결 론	35

제 4 장. 이중 분포형 실버 입자크기가 도전성 페이스트의 미세구조 및 전기저항에 미치는 영향	36
제 1 절. 서 론	36
제 2 절. 실험방법	38
제 3 절. 결과 및 고찰	40
제 4 절. 결 론	46
제 5 장. 유리프릿 입자크기가 실버 페이스트의 미세구조 및 전기저항에 미치는 영향	47
제 1 절. 서 론	47
제 2 절. 실험방법	49
제 3 절. 결과 및 고찰	51
제 4 절. 결 론	65
제 6 장. 종합 결론	66
참 고 문 헌	68
부 록. 무기결합재를 이용한 패각 분말 코팅 콘크리트 제조	71
제 1 절. 서 론	71
제 2 절. 실험방법	73
제 3 절. 결과 및 고찰	75
제 4 절. 결 론	84
참 고 문 헌	85

List of Tables

Table 1 Classification of conductive paste and its characteristics.

Table 2 Classification and composition of electrode.¹⁹⁾

Table 3 Physical properties and requirements of various metal powder.^{20,21)}

Table 4 Functions of organic additives for thick film paste.¹⁾

Table 5 Composition of lead-free conductive silver paste with particle size.

Table 6 Composition of conductive silver paste using bimodal powders.

Table 7 Composition of lead-free silver paste with glass-frit size.

List of Figures

- Fig. 1** Flow chart for the preparation of silver powder.
- Fig. 2** Flow chart for the preparation of silver paste.
- Fig. 3** XRD patterns of silver powder with different particle size.
- Fig. 4** Microstructure of the starting silver powders
; (a) 1.60Ag, (b) 0.80Ag, (c) 0.20Ag, (d) 0.05Ag.
- Fig. 5** Microstructure of silver thick films dried at 120°C for 20 min.
; (a) 1.60Ag, (b) 0.80Ag, (b) 0.20Ag, (d) 0.05Ag.
- Fig. 6** Microstructure of silver thick films sintered at 400°C for 15 min.
; (a) 1.60Ag, (b) 080Ag, (c) 0.20Ag, (d) 0.05Ag.
- Fig. 7** Microstructure of silver thick films sintered at 500°C for 15 min.
; (a) 1.60Ag, (b) 0.80Ag, (c) 0.20Ag, (d) 0.05Ag.
- Fig. 8** 2-D polished surface of silver thick films sintered at 500°C for 15 min.
; (a) 1.60Ag, (b) 0.80Ag, (c) 0.20Ag, (d) 0.05Ag.
- Fig. 9** Electrical resistivity of the thick films as functions of sintering temperature and silver particle size.
- Fig. 10** Microstructure of prepared from bimodal powders
; (a) L(100)Ag, (b) L(85)Ag, (c) L(70)Ag, (d) S(100)Ag.
- Fig. 11** Microstructure of silver thick films prepared from bimodal powders which were sintered at 400°C for 15 min.
; (a) L(100)Ag, (b) L(85)Ag, (c) L(70)Ag, (d) S(100)Ag.
- Fig. 12** Microstructure of silver thick films prepared from bimodal powders which were sintered at 500°C for 15 min.
; (a) L(100)Ag, (b) L(85)Ag, (c) L(70)Ag, (d) S(100)Ag.
- Fig. 13** Electrical resistivity of the thick films prepared from bimodal silver powders as function of sintering temperature.

Fig. 14 Commercial silver powder with particle size of 1.6 μm
; (a) morphology and (b) phase analysis.

Fig. 15 Phase and composition of glass-frit by (a) XRD and (b) EDS.

Fig. 16 Microstructure of glass-frits ; (a) 3.0GF, (b) 1.0GF, (c) 0.5GF.

Fig. 17 Microstructure and EDS mapping on bismuth based-glass-frit
in silver thick films dried at 120°C for 20 min.

; (a) and (b) 3.0GF, (c) and (d) 1.0GF, (e) and (f) 0.5GF.

Fig. 18 Microstructure of silver thick films sintered at 400°C for 15 min.

; (a) 3.0GF, (b) 1.0GF, (c) 0.5GF.

Fig. 19 Microstructure of silver thick films sintered at 500°C for 15 min.

; (a) and (b) 3.0GF, (c) and (d) 1.0GF, (e) and (f) 0.5GF.

Fig. 20 Cross section of silver thick films sintered at 400 and 500°C for 15 min.

; (a) 3.0GF, (b) 1.0GF, (c) 0.5GF.

Fig. 21 Plots of the (a) fraction of surface pore and (b) shrinkage rate of
silver thick films with sintering temperature.

Fig. 22 Electrical resistivity of silver thick films as functions of glass-frit
and sintering temperature.

(부 록)

Fig. 1 Flow chart for the preparation of shell powder-coated concrete.

Fig. 2 (a) Phase, (b) microstructure and (c) EDS analysis of fly ash powder.

Fig. 3 (a) Microstructure and (b) EDS analysis of geopolymers.

Fig. 4 Phase analysis of shell powder.

Fig. 5 Microstructures of shell powder

; (a) S-shell, (b) M-shell, (c) L-shell and (d) high magnification image.

Fig. 6 Various shell powder-coated concrete

; (a) and (b): S-shell, (c) and (d): M-shell, (e) and (f): L-shell.

Fig. 7 Cross-sectional microstructure of shell powder-coated concrete using
(a) S-shell, (b) M-shell, (c) L-shell.

Fig. 8 Adhesive morphology between geopolymer and concrete.

ABSTRACT

Particle size effect of silver and glass-frit on the microstructure and electrical resistivity of lead-free conductive paste

Han, Hyun Geun

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

Dept. of Advanced Materials Engineering,

Graduate School of Chosun University.

Thick film technology has been used for various electronic devices such as HIC (Hybrid Integrated Circuit) and MLCC (Multilayer ceramic capacitor). Thick film of metal-glass-organic composite i.e, conductive paste has been used to produce printed circuits because of repeatability in the electronic industry.

Conductive paste consists of metal filler, glass-frit and organic binder. Silver powder as a metal filler has been attracted recently because silver has a good electrical conductivity, a relatively high melting point, a high

resistance from oxidation, excellent solderability and a relatively low price. Thus, the silver powder has been used as raw materials of conductive ink and paste, and adhesive for various electronic devices. PbO-based glass-frit has been used to improve solderability of metal filler. However, PbO is dangerous to health and environment. Thus, Pb-free glass-frits for examples, Bi₂O₃, B₂O₃ and P₂O₅ glass-based frits have replaced PbO glass-frit.

In this study, the effects of silver and glass-frit particle size on the microstructure and electrical resistivity of lead-free conductive paste were investigated. Pb-free silver paste was prepared from two commercial silver powders (1.60 μm and 0.80 μm in size) and synthetic powders (0.20 μm and 0.05 μm) by a chemical reduction method. The silver paste was prepared by mixing the monomodal silver powder, lead-free glass-frit and organic binder in the weight ratio of 70 : 3 : 27, respectively. Silver thick films were fabricated by a screen printing on the alumina substrate, and the films were sintered from 400°C to 500°C for 15 min.

The characteristics of silver thick film was changed by the particle size of starting silver powder. As silver particle decreases in size, packing density of the thick films increases. But, in the case of using nano-sized particles (0.05 μm), sintered density was reduced by the agglomeration of silver nano-particles.

High networking and density of silver particles are very important to obtain low electrical resistivity of silver paste. In this experiment, silver paste with bimodal silver powders was prepared in order to improve packing density at low sintering temperature, which consists of the mixture of micro- and nano-sized particle (1.6 μm and 0.20 μm in size). In order to fit nano-Ag particle into the interstices of the micro-Ag particles (1.6 μm in size), the size of small silver particles have to control at the range approximately below 360 nm. The silver paste prepared by mixing of the

bimodal silver powders, Pb-free glass-frit and vehicle. As increasing the amount of nano-Ag particles and sintering temperature, the sintered silver thick film show higher packing density and electrical conductivity. The nano-Ag particles between the micro-Ag particles, may be contribute to improve interconnectivity and densification of the silver thick films.

The effects of glass-frit size on the microstructural evolution and electrical resistance of conductive silver paste were investigated. Silver paste was prepared by mixing of 70 wt% commercial silver powder with 1.6 μm , 3 wt% Bi based glass-frit and 27 wt% organic vehicle. Glass-frit changed from 3.0 to 0.5 μm in size. The small glass-frit was easily melted at low sintering temperature and then, melted glass-frit was rapidly spread between the silver particles, which induced the dense networking among silver particles and strong adhesiveness to substrate. The silver film with small glass-frit sintered at 500°C has low electrical resistivity because of small pore-size and low porosity.

Consequently, improvement of microstructural connectivity by densification resulted in excellent conductivity of the sintered thick films. We obtained the silver film having minimum electrical resistivity of 2.5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ by using 0.20 μm of silver particle, and this result can be useful for applications in various electronic devices and electrodes.

제 1 장. 서 론

각종 전자부품의 다기능, 소형 그리고 경량화 추세에 맞추어 박막 및 후막의 제조기법은 미세패턴화, 다층화, 대면적화 및 저온공정 등으로 변화되고 있다. 후막기법이란 스크린 인쇄 공정 등으로 기판 위에 막을 형성시킨 후, 적당한 온도에서 소결하는 것을 말하는데, 그 중에서도 전기회로 패턴에 대한 후막 기술은 주로 도전성 페이스트를 기판 위에 스크린 인쇄하는 방법으로 이루어져 왔다.^{1,2,3)}

도전성 페이스트는 전도성 filler, 유리분말인 frit, 용제인 vehicle 등으로 구성된다. 도전성이 가장 크고 화학적으로 안정한 실버는 페이스트의 전도를 담당하는 금속분말 filler로 가장 많이 사용되고 있는 재료이다. 일례로, PbO계 유리분말을 사용한 실버 페이스트는 높은 전기 및 열 전도성을 가져 실리콘 태양 전지, 혼성회로 그리고 다양한 전자부품 패키징 분야에서 광범위하게 사용되고 있다.^{4,5)}

전자 부품의 패키징에서 사용되는 유리 분말은 가격이 저렴하고, 유전성, 절연성, 내 화학성 등이 다른 재료에 비해 우수한 편이며, 금속 분말 filler의 치밀화를 촉진시키고 기판과 박막의 부착력을 증가시키는 역할을 한다.⁶⁻¹¹⁾ 이러한 유리질 재료는 접착 시 고열로 인한 소자와의 반응을 억제하기 위해서 저융점화가 필수적이며, 피접착제와 열응력 발생을 막기 위해 재료 간의 열팽창 계수의 정합도 필요하다. 이밖에도 피접착제와의 기밀성과 화학적 안정성 등이 요구된다.^{12,13)} 그러나 향후 환경 유해성 물질에 대한 규제가 심해질 것으로 예상됨에 따라 현재 주로 사용되고 있는 Pb 성분의 저융점 유리는 점차 규제가 강화되어 사용이 억제될 것으로 예상된다.¹⁴⁾

일반적으로, 소결된 실버 후막은 기공이 작고 균질하게 분포하면서 치밀한 미세구조를 보이며, 실버 고체 골격의 연결도가 양호하여 도전 경로가 충분하게 확보되면서 전기저항이 낮아지게 된다. 낮은 소결온도에서 충분한 도전 경

로를 확보하기 위해서는, 첫째로 나노 크기의 금속 분말 filler를 사용하여 실버 페이스트를 제조하는 것이다. 대체적으로 나노 크기 입자는 부피당 높은 표면 에너지를 가지고 있기 때문에 녹는점이 감소하여 저온 소성이 가능한 치밀한 후막의 제조가 가능하다. 하지만 나노 크기 실버 입자는 합성 및 공정제어가 어렵고 박막 형성 시, 저온 소결이 가능하지만 잔류 불순물들을 완전하게 제거하기가 어려우며 소결 초기 입자들의 응집으로 인해 균질한 치밀화를 방해할 수 있다.¹⁵⁾

높은 도전 경로를 확보하기 위한 두 번째 방법으로는 박막 내 입자들의 충전밀도를 증가시켜 소결밀도를 증가시키는 방법이다. 즉, 큰 입자 간 공극 사이로 작은 입자를 충전시키는 방법인데, 이러한 방법은 이중 분포형 혼합 분말을 사용하여야 한다. 이러한 이중 분포형 혼합 분말의 충전밀도가 단일형 분말보다 일반적으로 높아지게 된다.¹⁶⁾

세 번째 방법으로는 페이스트 조성 중 금속 분말 filler의 치밀화를 촉진시키면서 기판과의 접착특성을 부여하는 유리프릿의 입자크기를 감소시키는 것이다. 현재까지 유리프릿의 용점을 낮추기 위한 연구는 새로운 조성의 유리프릿 개발에 집중된 반면에 유리프릿의 입자크기 효과에 대한 보고는 미미한 실정이다. 소결 시간이 짧을 경우 유리의 낮은 열전도도 특성으로 인하여 용융되는 액상의 양 및 그 분포가 입자크기에 영향을 받을 것으로 판단되었는데, 이에 따라 유리프릿의 입자크기가 실버 후막의 미세구조 및 전기전도도에 영향을 미칠 것으로 예상되었다.

이에 본 연구에서는 친환경적이면서 각종 전자 기기의 도전성 회로소재로 응용하기 위해 저온 소성이 가능한 무연계 실버 페이스트를 제조하였다. 이를 위해 액상환원법으로 실버 입자를 제조하였으며, 저온 소성 시 페이스트의 충전 분한 도전 경로를 확보하기 위해 금속 분말 filler와 유리프릿의 입자 크기를 변화시켜 실버 페이스트를 제조하였다. 최종적으로 실버와 유리프릿의 입자크기 및 열처리 조건이 무연계 도전성 페이스트의 소결 및 전도 특성에 미치는 영향

을 살펴보고자 하였으며, 또한 이중 분포형 혼합 입자 사용 시 나타나는 미세 구조 변화가 이에 따른 후막의 미세구조 및 전기적 특성에 미치는 영향에 대하여도 고찰하였다.

제 2 장. 이론적 배경

제 1 절. 도전성 페이스트

도전성 페이스트란 전도성을 지닌 인쇄잉크, 도료 등과 같은 코팅재료와 재료의 두 면을 서로 밀착시키는 도전성의 접착제와 같은 일련의 제품군을 말하며, 금속 분말 filler를 용매에 분산시킨 것으로 인쇄 후의 경화막이 도전성을 나타내는 재료이다. 전기, 전자 부품에는 플라스틱을 비롯하여 고품 카본, 수정, 세라믹 등 열에 약하거나 납땀을 할 수 없는 재료가 증가하고 있는데, 도전성 도료 및 접착제는 이러한 재료에 대하여 매우 효과적으로 사용될 수 있다.

도전성 페이스트는 제조 및 응용 기술의 진보에 따라 다양한 기능을 가진 최첨단 정밀 산업으로 인식되면서 그 중요성이 한층 부각되고 있으며 많은 연구 개발이 진행되고 있다. 태양전지를 비롯한 차세대 에너지 관련분야, 연료전지, 에너지 storage 분야, 정보 소재 등 여러 분야에서 다각적으로 검토되고 있다. 이 중에서도 특히 전기 전자 산업 관련분야에서 도전성 및 대전 방지성, 전자파 차폐성 등에 단독 혹은 복합기능을 갖는 소재로 활용되고 있다. 또한, sol-paste를 이용한 PDP (plasma display panel) bus 전극 및 address 전극 배선 형성, MLCC (multi layer ceramic capacitor)의 외부전극, LTCC (low temperature co-fired ceramic)의 내부전극, FPC (flexible printed circuit) board, RFID (radio frequency identification) tag antenna 등의 실용화 및 산업화가 확대되고 있는 추세이다.¹⁷⁾

도전성 페이스트는 우수한 전기적 특성뿐만 아니라 균일한 인쇄특성, 기판에 대한 접착력, 외부 마찰에 대한 내마모성, 내후성 (내열성, 내습성), 각종 유기용제에 대한 내화학성이 필요하며, 그 요구 특성은 각 용도에 따라 다르다. 고온 소성형의 도체 페이스트에서는 접착강도의 열화특성, 납땀 습기성, 내납땀 침식성 등의 특징을 확보해야 하며, 저항 페이스트에서는 레이저 트리밍 후 특

성의 안정성, 저항값의 재현성 및 온도계수의 성능을 필요로 한다. 후막 페이스트는 정밀 인쇄성, 기판과의 밀착성, 납땀성질, 실버 이온의 migration (실버 이온의 이동을 따라가면서 절연되어 있던 물질의 표면에 전류가 흐르는 현상), 부하특성, 내고전압성, 내마모성, 내습성, 고온방지, 내기후성 등이 대표적 요구 특성이다.

도전성 페이스트는 사용하는 경화조건에 따라 고온 소성용 (후막 페이스트)과 저온 경화건조용 (수지형) 그리고 이방 도전성 페이스트로 구분할 수 있다. 내부에 분산된 금속 filler가 건조, 경화와 함께 3차원적으로 연쇄구조를 만들어 전류가 흐르게 되는 저온형 도전성 페이스트는 각종 금속, 금속산화물, 카본블랙, 흑연 등이 금속 분말 filler로 사용되고 있으며, binder로서는 고분자 재료가 사용되고 있다. 인쇄 회로 기판 (printed circuit board)이나 flexible 기판 (PET film 등)에 카본 또는 실버로 회로나 접점을 형성시키거나 membrane touch switch, tantalium condenser의 전극을 형성한다.

고온형 도전성 페이스트는 도포된 페이스트 내의 금속 분말 filler가 고온에서 소성되는 과정 중 서로 용착하여 연속피막을 형성한다. 이러한 연속피막을 통하여 전기가 흐르게 되며, 기판과의 밀착은 첨가된 유리프릿에 의해 이루어진다. 고온형 도전성 페이스트는 전도성 filler, 1차 binder, 2차 binder, 용제 등으로 구성되는데, 1차 binder는 도전 filler와 2차 binder가 잘 혼합, 분산되도록 하여 도장 작업성을 원활하게 한다. 1차 binder는 300-400°C에서 연소되기 때문에 연소 후에 카본이 잔존하지 않는 아크릴 수지를 사용하고, 2차 binder는 전도성 filler를 기재에 고착시키며, 액상소결 효과에 의한 고체 filler 분말을 치밀화 시키는 역할도 한다. 이러한 2차 binder는 300°C 이상에서 용융되는 유리 분말을 사용한다. MLCC 등의 ceramic condenser와 hybrid I.C (혼성 집적회로), 자동차 유리 열선 등의 도전성 회로에 사용되고 있다.¹⁸⁾

이방 도전성 페이스트는 일정한 방향으로만 전류가 흐르며, 그 외의 방향으로 전류가 흐르지 않도록 도막을 형성시키는 페이스트를 말한다. 즉, 형성된

도막의 두께 방향으로만 전도성이 생겨 서로 대응하는 전극 간에는 전기적 통로가 확보되지만, 다른 방향으로서는 절연성이 생기는 페이스트이다. 이러한 이방 전도성 페이스트의 95% 이상은 필름형태로 사용되고 있으며, 대부분이 LCD의 OLB (out leader bonding)용으로 사용되고 있다. 도전성 페이스트의 종류와 그에 대한 특징을 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Classification of conductive paste and its characteristics.

Classification	Conductive paste	Properties		Performance requirement
		Advantages	Disadvantages	
Low sintering temperature conductive paste	Ag paste	High conductivity	High price, migration	Conductivity, printability, adhesion ability
	Cu paste	Low price, conductivity	Oxidative	
	Ni paste	Low price,	Low conductive	
	C paste	Low price,	High resistivity	
High sintering temperature conductive paste	Ag paste	High conductivity	Migration	Conductivity, printability, adhesion ability, credibility, solderability,
	Au paste	High credibility, wire bonding	High price	
	Ag-Pd paste	Solderability	High price	
	Cu paste	Low price	Oxidative	
Anisotropy conductive paste	W paste	Multilayer	Oxidative	Anisotropy conductivity, adhesion ability
	Ag paste	Anisotropy conductivity	High price	
	Ni paste	Anisotropy conductivity	High price	

제 2 절. 도전성 전극재 조성과 기능

최근 전자기기들은 저렴한 가격의 집적회로 포장기술을 비롯하여 빠른 회로속도, 높은 device 밀도, 높은 신뢰성 등을 요구한다. 이는 캐패시터, 저항기, 배리스터, 써미스터와 같은 능동소자 및 수동소자의 재료개발과 공정기술의 진보를 가속화시켜 왔다. 이러한 모든 적층형 전자부품들은 형태, 목적, 물성 등이 서로 상이하지만 공통적으로 후막의 도체 (전극)를 포함하고 있다. 이러한 전극재들은 용도에 따라 Table 2¹⁹⁾와 같이 분류할 수 있다.

도전성 페이스트의 조성은 전기적 특성 및 인쇄 특성을 결정하는 금속 분말 filler와 기판과의 부착력에 영향을 미치는 무기 분말인 유리프릿, 그리고 인쇄 공정 후 인쇄 형상을 유지하고 도막 강도를 증진시키는 유기 바인더로 구성된다.

2-1. 도전성 금속 분말 filler

금속 분말 filler는 페이스트의 유동학적 특성과 열적거동 특성에 의해 그 성질이 달라지는데, 특히 분말의 형상 및 크기, 분산성 등이 많은 영향을 미친다. 페이스트에 적용되는 금속 분말은 액상 산화환원법과 기상 합성법 등으로 제조되고 있는데, 페이스트에 사용되는 금속분말의 기본적인 요구특성을 Table 3에 나타내었다.^{20,21)}

금속 분말 filler 재료로는 공기 중에서 안정한 골드, 실버, 백금 등의 귀금속류가 주로 사용되어 왔으나 최근에는 가격이 싼 구리, 니켈 등의 금속 미립자도 사용되고 있다.

그 중에서도 실버는 도전성 페이스트 제조에 있어서 가장 많이 사용되고 있는 금속 분말 filler 재료 중 하나이다. 실버는 $1.6 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 의 가장 낮은 전기저항을 갖는 도전성이 우수한 물질이며, 금에 비해서 안정성은 부족하지만 값이 싸고, 반면에 구리에 비해 안정성이 우수하다는 장점이 있다. 또한 다른 금속보

다 나노 입자 생성이 용이할 뿐만 아니라 합성 조건에 따라 여러가지 입자모양으로 제조가 가능하다. 일반적으로 사용되는 범용적인 마이크론 사이즈보다 나노 입자로 제조할 경우, 용융점이 저하되어 소성온도를 감소시키거나 소성시간을 단축할 수 있는 장점이 있다. 따라서 실버가 갖고 있는 산화 안정성 및 높은 도전 특성으로 인하여 전기 전자 분야에서 전극이나 도전성 소재로 활용범위가 넓다.

2-2 유리 분말

전자산업에 적용되는 유리 재료는 display panel 접착용, 패시베이션 (반도체 칩 표면에 보호막을 씌움)용, 후막 회로용, ferrite 자기 헤드용 등으로 다양하다. 또한, 각종 IC chip과 기판의 접착을 위한 패키징 유리에 대한 연구도 활발하게 진행되고 있다.²²⁾ IC 접착용 유리는 전기 절연성, 내습성, 내열성 등이 유기 고분자나 금속에 비해 우수하기 때문에 초기에 진공관 봉착재료로 사용되었으나, 전자 패키징 분야의 발전에 따라 그 용도가 확대되고 있다.²³⁾

전극재에 사용되는 무기분말에는 세라믹스 분말과 유리프릿이 있다. 세라믹스 분말은 동시소성용 내부 전극재에 사용되는데 이를 공제라고도 한다. 적층형 전자부품과 내부 전극재의 동시소성 시, 열팽창계수의 차이로 발생할 수 있는 박리현상, 균열 등을 방지시켜 주는 역할을 한다. 유리프릿은 외부 전극재에 사용되는데, 소성 후 부착력, 전극형성, 저항에 영향을 미치게 되며, 중복 소성 후 전극의 두께에도 영향을 미친다. 이러한 이유로 조성, 연화점, 입도 그리고 순도 등이 유리프릿 특성에서 중요하게 평가된다. 유리프릿은 용융 온도 이하의 고온에서 점도를 가지는 유동특성으로 금속과 기판과의 접착력을 제공한다. 따라서 소성온도에 따라 유리프릿의 특성을 정밀하게 제어해야 하는데, 일반적으로 실제 작업 온도 보다 150-200°C 낮은 연화점을 갖는 것을 사용한다.

한편, PDP의 도전성 페이스트에 사용되는 PbO는 유리분말 내에서는 안정한 물질이나, 이들 PbO 함유 재료가 폐기되어 산 또는 알칼리 용액과 화학반

응을 일으키게 되면 토양 및 수질 오염을 유발시키는 문제점이 있다. 최근 EU (european union)의 주요 환경관련 규제²⁴⁾로 인하여 Pb-free계 유리분말의 개발이 급격히 진행되고 있다.

PbO 함유의 저융점 유리분말 소재를 친환경의 Pb-free계로 대체하기 위한 물질로는 Bi₂O₃계, B₂O₃계 유리분말 등이 있다. Bi₂O₃계의 경우, 기존의 PbO계가 나타내었던 유리전이 온도 (450-470°C)와 유사한 전이온도를 얻을 수 있고, 저융점이면서 유전율도 10-12로 양호하다. 그러나 Bi₂O₃계는 재료비와 공정단가가 높은 단점을 가지고 있어 이에 대한 개선이 필요한 실정이다. B₂O₃계 유리의 경우, 유리 전이점이 500°C 이상이고, 연화점이 620°C로 상용 PbO계 보다 열처리 온도가 높게 형성됨을 알 수 있다. 그러나 이들 알칼리 원소를 도전성 페이스트에 도입할 경우, 전극과의 반응성을 일으킬 수 있는 가능성이 있다. 또 다른 PbO대체 조성으로서, P₂O₅를 유리형성제로 하는 인산염 유리계 프리트 분말이 개발되고 있으며, 이 밖에도 BaO계, ZnO계 등이 개발되고 있다.

2-3 유기 용매

용매란 유기 바인더를 용해하고 인쇄성을 부여하며 점도를 조절하여 주는 역할을 한다. 석유에서 정제한 탄수화물 화합물이 가장 일반적인 용매인데, 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. 용해도를 포함하여 용매에서 가장 중요한 특성들은 용매의 형태, 휘발점, 휘발속도, 발화점, 독성, 표면장력 등을 들 수 있다. 용매 내 점도의 안정성을 위하여 휘발온도가 높아야 되고 수지에 대한 용해도가 커야만 바람직하다.

유기 바인더는 용매에 용해된 후 점성을 부여하여 특정한 점성을 얻을 수 있게 하며, 페이스트의 건조 후에 결합력을 강화시켜 주는 역할을 한다. 따라서

유기 바인더는 용매에 잘 용해되고 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 선정을 해야 한다.

유기 첨가제로는 다양한 종류가 사용되는데, 기능에 따른 종류를 Table 4¹⁾에 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 촉진시켜 준다. 특히 미세패턴을 구현하고자 하는 경우, 이러한 현상이 요구되기 때문에 적절한 요변성 첨가제의 선택과 첨가는 매우 중요하다. 분산제는 고체의 표면에 부착되어서 계면에너지를 낮춰 접도를 저하시키고, 이로 인하여 고체함량을 높이면서도 균일한 후막재료를 얻도록 한다.

Table 2 Classification and composition of electrode.¹⁹⁾

Electrode	Classification	Composition	Firing temp.
Single layer	Capacitor		
	Resistor	Cu, Ag	
	Filter		550
Multilayer	External electrode		-
	Capacitor		850°C
	Varistor	Cu, Ag, Ag/Pd, Ag/Pd/Pt	
	Inductor		
Internal electrode	Capacitor	Cu, Ni, Pd,	800
	Varistor	Pt, W,	-
	Inductor	Ag, Ag/Pd	1400°C

Table 3 Physical properties and requirements of various metal powder.^{20,21)}

Metal powder	Physical properties	Required properties
	Particle size	0.01–5 μm
	Specific surface area	0.5–5 m^2/g
	Particle size distribution	Monomodal
1. Pure metal (Ag, Pd, Pt, Cu, Ni)	Morphology	Spherical Irregular Plate-like
	Apparent density	10 g/in^3
2. Alloy metal (Ag/Pd, Ag/Pt, Ag/Ni, Au/Ti)	Tap density	0.5–5 g/cc
	Purity	Na, K, Li < 30 ppm H_2O < 0.1 %
	Expansion / Shrinkage	Minimize
	Catalyst effect	Minimize
	Electrical conductivity	Being the greatest

Table 4 Functions of organic additives for thick film paste.¹⁾

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

제 3 절. 전극재 페이스트 혼합

페이스트는 앞에서 언급한 전극재 구성 요소들을 적정 비율로 혼합한 후, 2 단계의 혼합공정을 거쳐 제조한다. 전극재는 높은 점도를 갖고 있어 일반적인 방법으로는 균질한 혼합이 어렵기 때문에 혼합조건을 최적화해야만 균일한 후막을 제조할 수 있다. 1단계는 적심공정인데 분말 내에 존재하는 공기를 제거하며, 분말과 용액 간의 적심을 통하여 혼합이 이루어지는 공정이다.

일반적으로 호바트형 믹서로 장시간 동안 혼합하여 균일하게 제조한다. 분산공정에서는 1차 혼합된 후막을 균일화하고, 응집입자를 분쇄해주는 공정인데, 3-roll mill에 의해 균일화 공정을 행한다. 3-roll mill은 혼합과 분쇄를 위하여 3개의 roll이 있으며, 각 롤러마다 회전수를 달리하여 페이스트에 큰 전단력을 가하며, 이러한 과정 중에 응집입자를 분쇄하고 공기를 제거한다. Roll 사이에서 shearing, rotating, compression 그리고 tearing 등이 동시에 일어나며, 이것으로 인하여 고점도 전극재의 분산과 균일화가 진행된다¹⁾.

믹서와 3-roll mill에 의해 혼합된 페이스트의 분산공정은 3단계로 나눌 수 있다. 즉, 적심, 응집자의 분산 그리고 안정화 단계이다. 적심 공정은 표면에 흡착된 가스나 액상의 분자를 제거하고 표면을 유기 용액으로 대체하는 과정이다. 이 공정의 효율은 분말과 유기 용액의 표면장력에 좌우된다. 일단 분말이 용액에 젖어지면 응집 입자들의 해교과정이 필요하며, 볼밀이나 3-roll mill을 사용한다. 페이스트 분산의 안정화는 완전한 적심과 일차 분말의 분리가 일어났을 때 달성되며, 이때 분산이 균일하게 일어난다.

제 4 절. 실버 입자 제조

미립자 제조 방법에는 물리적인 방법과 화학적 합성법이 있는데, 물리적인 방법은 금속 벌크를 기계적으로 분쇄하여 입자를 제조하는 기계적 합금화 (mechanical alloying)와 열 또는 전자빔 등의 높은 에너지를 대상 금속에 가하여 용해시킨 후 증발, 응축하여 입자를 얻는 가스 응축법 (inert gas condensation)이 있다. 기상합성법의 경우 고순도의 분말을 제조할 수 있지만 제조할 수 있는 분말이 한정되고 에너지 소비가 큰 단점이 있다. 한편 기계적 분쇄법은 대량생산이 가능한 반면 분쇄 중 오염에 대한 문제점이 있다.²⁵⁻²⁸⁾

화학적 합성법은 화학 반응을 이용하여 분말을 합성하는 방법이다. 화학 반응에서는 반응에 수반되는 에너지를 활용할 수 있으므로 적은 양의 에너지 투입으로 합성이 가능하며 합성반응의 속도가 빠르고 균일한 반응 제어가 가능하다는 장점이 있다. 나노 금속 분말의 화학적 합성법은 반응이 일어나는 영역에 따라 기상반응, 액상반응, 고상반응으로 분류할 수 있다. 화학적 합성법은 대량 생산으로의 확장이 용이하나 불순물에 의한 오염이나 화학물질의 위험성 등의 단점이 있다. 종류로는 고상합성법, 기상합성법, 액상합성법이 있다.²⁹⁻³²⁾

실버 입자를 합성하는 방법으로는 액상환원법³⁴⁻³⁸⁾, 비수계에서의 열분해법³⁹⁾, reverse micelles⁴⁰⁻⁴²⁾, photochemical or radiation-chemical reduction⁴⁷⁻⁵¹⁾ 등이 있다. 그러나 이러한 방법들은 중 대부분 안정한 분산을 위하여 실버의 농도를 낮추어야 하며, 대량생산이 어렵다는 단점이 있다.

실버 입자를 합성하는 방법 중 액상환원법이 가장 많이 사용되고 있는데, 균일하고 좁은 입도분포를 갖는 실버를 대량으로 합성할 수 있다는 장점이 있다. 또한 분산제의 양을 조절하여 안정하게 단분산된 실버 입자 제조가 가능하며, 합성 공정 방법이 매우 간단하고 제조 단가가 매우 저렴하다. 이러한 이유로 최근에는 실버뿐만 아니라 다른 금속 입자 및 두 가지 이상의 금속복합체 합성 시 액상환원법이 가장 많이 사용되고 있다.

제 3 장. 단일형 실버 입자크기가 도전성 페이스트의 미세구조 및 전기저항에 미치는 영향

제 1 절. 서 론

각종 전자부품의 다기능, 소형 그리고 경량화 추세에 맞추어 박막 및 후막의 제조기법은 미세패턴화, 다층화, 대면적화 및 저온공정 등으로 변화되고 있다. 후막기법이란 스크린 인쇄 공정 등으로 기판 위에 막을 형성시킨 후, 적당한 온도에서 소결하는 기법이다. 그 중에서도 전기회로 패턴에 대한 후막기술은 주로 도전성 페이스트를 기판 위에 스크린 인쇄하는 방법으로 이루어져 왔다.

도전성 페이스트란 전도성을 갖는 인쇄 잉크, 도료 그리고 코팅재료 같은 페이스트 제품을 말하며, 조성은 전도성의 금속 분말 filler, 유기용매 그리고 무기 분말인 유리프릿으로 구성된다. 전기전도를 담당하는 금속 분말 filler로는 전도성이 가장 크고 화학적으로 안정한 실버가 주로 사용되었는데, 낮은 단가의 전자부품에서는 값이 비싼 실버 대신에 전도성은 다소 떨어지지만 값이 싼 구리나 니켈을 사용하는 경우도 있다. 유기용매는 전도성 filler와 유리프릿을 혼합시키는 역할을 하며, 이외에도 페이스트에 점성을 부여하여 인쇄 작업을 원활하게 한다.

특히, 대 면적 PDP를 제조 할 경우 고온 열처리 시 기판의 대 면적으로 인해 열응력이 발생하고, 내부저항이 급격히 증가하여 불량확률을 증가시키기 때문에 생산성과 효율성이 떨어지게 된다. 이런 문제점 해결을 위해서는 PDP 공정의 소결 온도를 감소시켜야만 된다. PDP의 소결 온도를 감소시키기 위해서는 PDP에 적용되는 모든 소재가 저온 소성이 가능해야만 되는데, 이에 따라 PDP 열처리 온도인 520°C 이하에서 소성 가능한 격벽 유전체, 형광체, 전극 등의 개발이 다양하게 진해되고 있다. 그 중에서도 PDP의 내부 전극용 버스 전

극 및 어드레스 전극으로 사용되고 있는 실버 페이스트의 경우에도 저온 소성용 후막 제조가 필수적이다.

입자의 크기가 감소할수록 그 입자의 녹는점은 감소하는 경향이 있다. 이러한 크기 효과를 이용하여 Wakuda⁵²⁾ 그리고 Park⁵³⁾ 나노 실버 입자를 이용하여 저온 소성이 가능하다고 언급하고 있다. 나노 크기의 입자가 가진 단위부피 당 높은 표면 에너지는 녹는점을 감소시켜 저온 소성이 가능하게 하는 요소라고 설명하고 있다. 하지만 나노 크기의 입자 분말은 상대적으로 큰 입자 분말의 합성과 조작에 비하여 까다로울 뿐만 아니라, 낮은 온도에서 소결이 가능 하지만 잔류 불순물이나 첨가물들 (유리프릿, 유기바인더 등)을 완전히 제거하기가 어려워 기타 첨가물들의 소결 온도 감소에 대한 연구도 필요한 실정이다. 또한, 소결 초기 시 소결 조제로서 첨가된 나노크기의 실버 분말이 입자 응집으로 인한 실버 소결체의 치밀화를 방해한다고 보고 된 바 있다.

따라서 본 연구는 실버 입자크기가 무연계 도전성 페이스트의 미세구조와 전기저항에 미치는 영향을 확인하고자, 1.60, 0.80, 0.20 그리고 0.05 μm 의 서로 다른 크기를 갖는 실버 분말 filler를 이용하여 실버 후막을 제조하였다. 제조된 후막을 이용하여 가장 우수한 도전 특성을 갖는 후막일 때, 전극재로 활용하기 위한 최적의 실버 입자 크기를 찾고 입자크기의 나노화에 따른 페이스트의 소결 및 전기저항에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

제 2 절. 실험 방법

본 실험에서는 실버 입자를 제조하기 위한 출발 물질로 질산은 (실버 nitrate, AgNO_3 , 99+%)을 증류수에 30분간 교반시켜 완전히 용해시킨 후, 질산은 수용액에 안정성을 향상시키기 위한 분산제인 계면활성제, 0.01 mol과 0.02 mol의 구연산나트륨 (tri-sodium citrate dehydrate, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)을 첨가하여 30분 동안 교반을 통하여 계면활성제와 질산은이 충분히 혼합되도록 하였다.

액상환원법에 의한 실버 입자 제조를 위해 환원제로서 하이드라진 (hydrazine, N_2H_4)을 질산은 수용액에 분당 0.15 ml의 속도로 30분 동안 첨가하여 실버 입자를 생성시켰다. 수용액 내 반응을 촉진시키기 위해 자석식 교반기로 일정한 속도로 교반시켰으며 상온에서 일정하게 유지하였다. 반응에 의하여 얻어진 콜로이드 실버 입자는 증류수와 에탄올을 이용하여 세척하였고, 원심분리를 반복 수행한 다음 60°C 의 건조오븐에서 건조시킨 후 분쇄 하여 0.20 그리고 $0.05 \mu\text{m}$ 크기의 실버 입자 분말을 제조하였다.

전도성 실버 입자, 무연의 유리프릿 분말 (Bi_2O_3 계) 그리고 vehicle인 유기 용매를 70 wt% : 3 wt% : 27 wt%의 비율로 배합하여 무연계 실버 페이스트를 제조하였다. 이 때, 첨가되는 실버 입자 크기에 따른 미세구조 변화와 이에 따른 전기저항에 대한 영향에 대해 관찰하고자 실버 입자의 크기를 각각 1.60, 0.80, 0.20 그리고 $0.05 \mu\text{m}$ 로 변화를 주어 페이스트를 제조하였다.

페이스트 제조에 사용된 분말은 1.60과 $0.80 \mu\text{m}$ 크기의 분말은 상용 (IMD, Korea)의 분말을 사용하였고 0.20과 $0.05 \mu\text{m}$ 크기의 분말은 액상환원법으로 제조된 실버 입자를 사용하였다. 제조된 무연계 실버 페이스트는 페이스트 믹서로 1차 혼합한 후 3-roll 믹서를 사용하여 균일하게 분산시키고, 다시 페이스트 믹서로 2차 혼합하였다. 스크린 프린팅을 이용한 실버 페이스트의 후막 코팅을 위하여 페이스트를 스크린 마스크 (ST#400, $10 \mu\text{m}$)로 알루미늄 기판에 인쇄한 후 용매제를 제거하기 위해 120°C 에서 20분간 건조한 다음, 300, 400 그리고

500°C에서 15분간 열처리 하였다. 실버 입자 크기 변화에 따라 제조된 페이스트의 자세한 조성을 Table 5에 나타내었다.

제조된 분말의 결정상은 X-선 회절 (X-ray diffraction) 분석을 통하여 확인하였고, 세척 후 순수한 실버 입자의 크기 및 분포상태는 주사전자현미경 (Field emission electron microscopy, FE-SEM)으로 관찰하였다. 제조된 후막은 FE-SEM을 사용하여 단면과 표면을 관찰하였고 image analyzer(i-solution DT)를 이용하여 후막 표면의 기공면적을 분석하였다. 후막의 표면저항은 4-point probe method (CMT-SR 1000N, Advanced Instrument Technology)을 이용하여 측정하였다. 실버 입자 분말 및 무연계 실버 페이스트의 제조공정을 Fig. 1과 2에 나타내었다.

Table 5 Composition of lead-free conductive silver paste with particle size.

Sample	Batch composition			
	Silver particle (wt%)	Silver particle sizes (μm)	Glass-frit (wt%)	Vehicle (wt%)
1.60Ag	70	1.60	3	27
0.80Ag	70	0.80	3	27
0.20Ag	70	0.20	3	27
0.05Ag	70	0.05	3	27

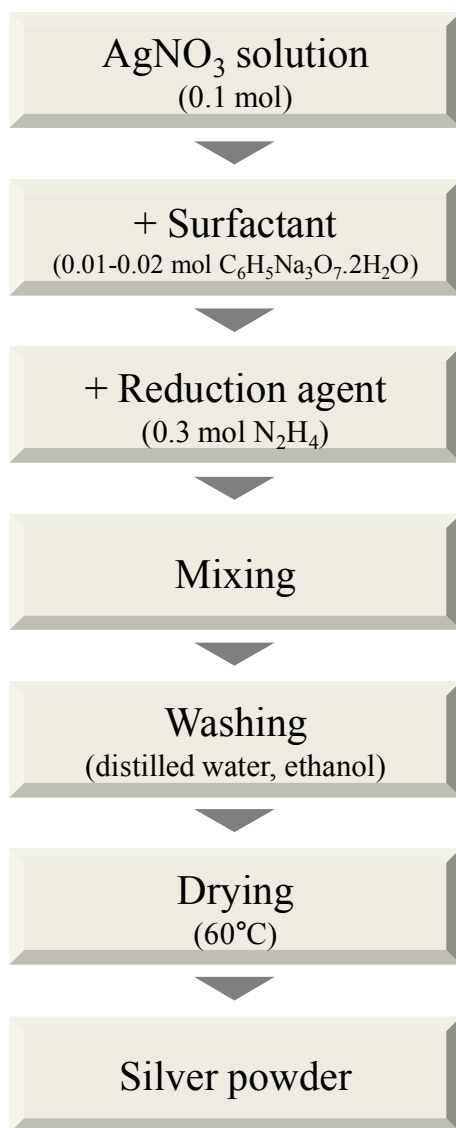


Fig. 1 Flow chart for the preparation of silver powder.

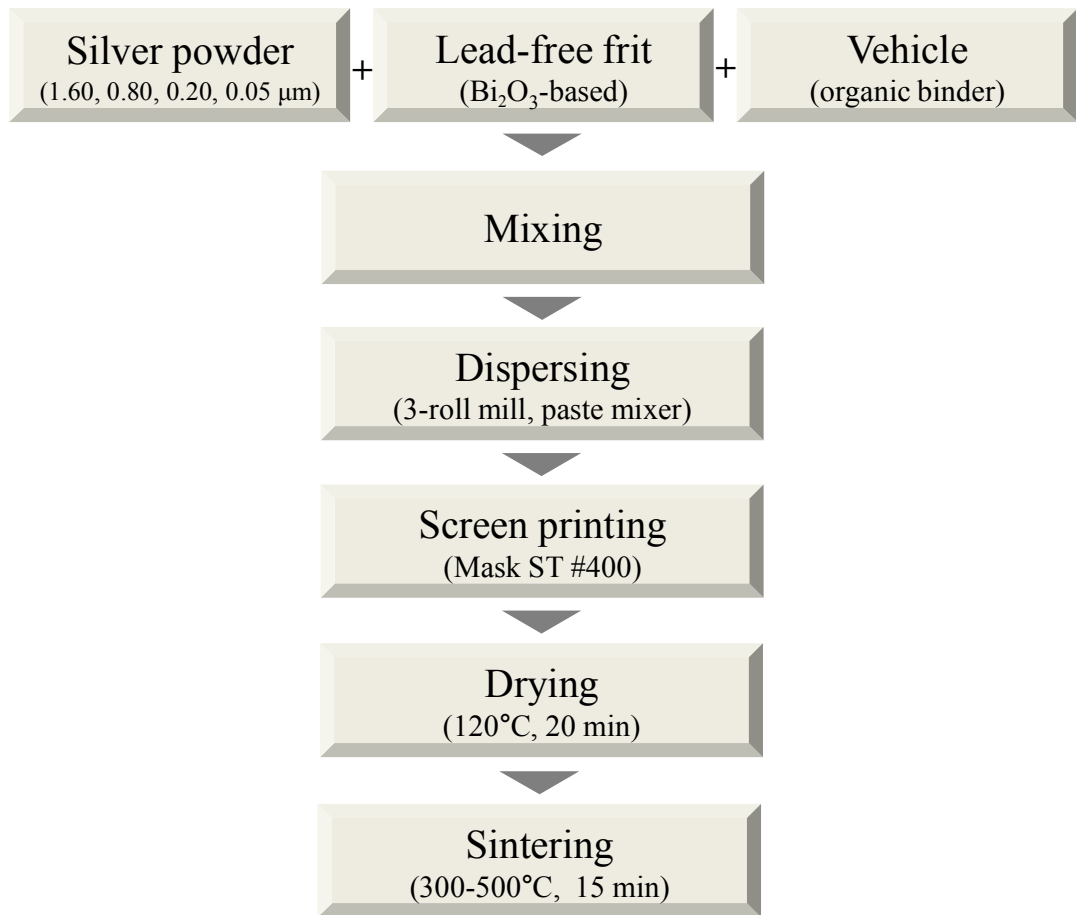


Fig. 2 Flow chart for the preparation of silver paste.

제 3 절. 결과 및 고찰

구연산나트륨을 계면활성제로 사용하여 액상환원법을 통해 얻어진 실버 입자와 상용의 실버 입자의 x-선 회절 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 도전성 페이스트 제조에 사용되기 위한 다양한 크기의 실버 입자들은 $2\theta = 35\text{--}85^\circ$ 범위에서 실버 고유의 동일한 결정 피크를 나타내었고, 또한 각 피크의 면지수를 통해 FCC 구조임을 확인하였다.

Fig. 4는 실버 입자 분말의 미세구조를 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. Fig. 4 (a)와 (b)에 각각 평균 1.60와 0.80 μm 의 크기를 갖는 상용의 실버 입자 분말을 나타내었다. 두 분말은 둥근 형태를 가졌으며, 응집이 거의 없는 안정한 상태로 입자들이 고르게 분포되어 있었다. Fig. 4 (c)와 (d)에는 액상환원법을 통해 얻어진 실버 입자 분말의 미세구조를 나타내었는데, 입자 평균 크기가 0.20 그리고 0.05 μm 였다. 비교적 좁은 입도 분포를 갖으며, 분말의 응집은 거의 없었고 단분산된 둥근 형태의 외형을 나타내었다.

Fig. 5는 다양한 크기의 실버 입자 분말을 이용하여 페이스트를 제조한 후, 스크린 프린팅하여 코팅된 후막을 120°C에서 20분 동안 건조 다음 표면을 관찰한 결과이다. 페이스트 제조 시 사용된 유기 용매는 휘발되어 제거되었으며, 페이스트 내에 실버 입자 분말과 유리프릿 분말 입자들이 고르게 분포하고 있었다. 입자 크기가 큰 상용의 1.60Ag과 0.80Ag (Fig. 5 (a), (b))는 많은 기공이 불규칙적으로 존재하였으며, 입자 크기가 상대적으로 작은 0.20Ag (Fig. 5 (c))는 조밀하게 충전된 입자들로 인하여 기공이 균일하게 분포하고 있었다. 하지만 0.05Ag (Fig. 5 (d))의 경우는 실버 입자의 나노 크기로 인한 높은 표면에너지 때문에 약한 응집체를 형성하고 있었다(표시된 부분).

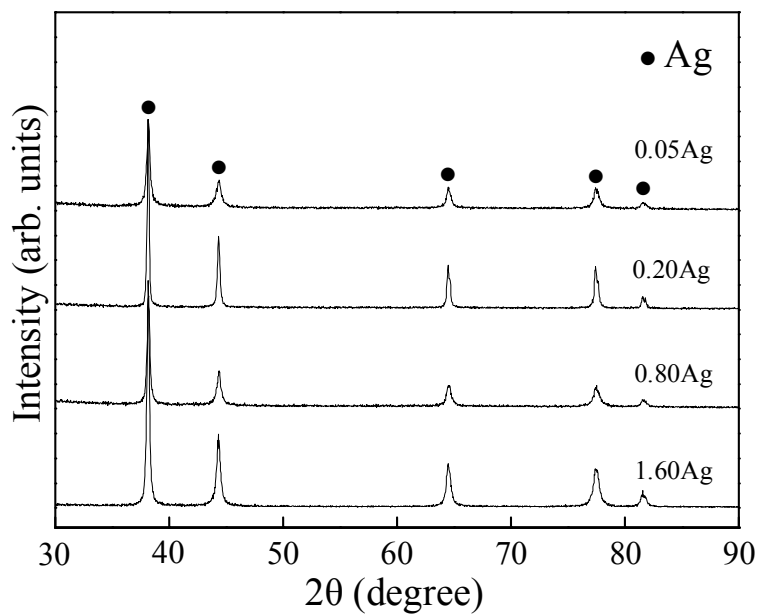


Fig. 3 XRD patterns of silver powder with different particle size.

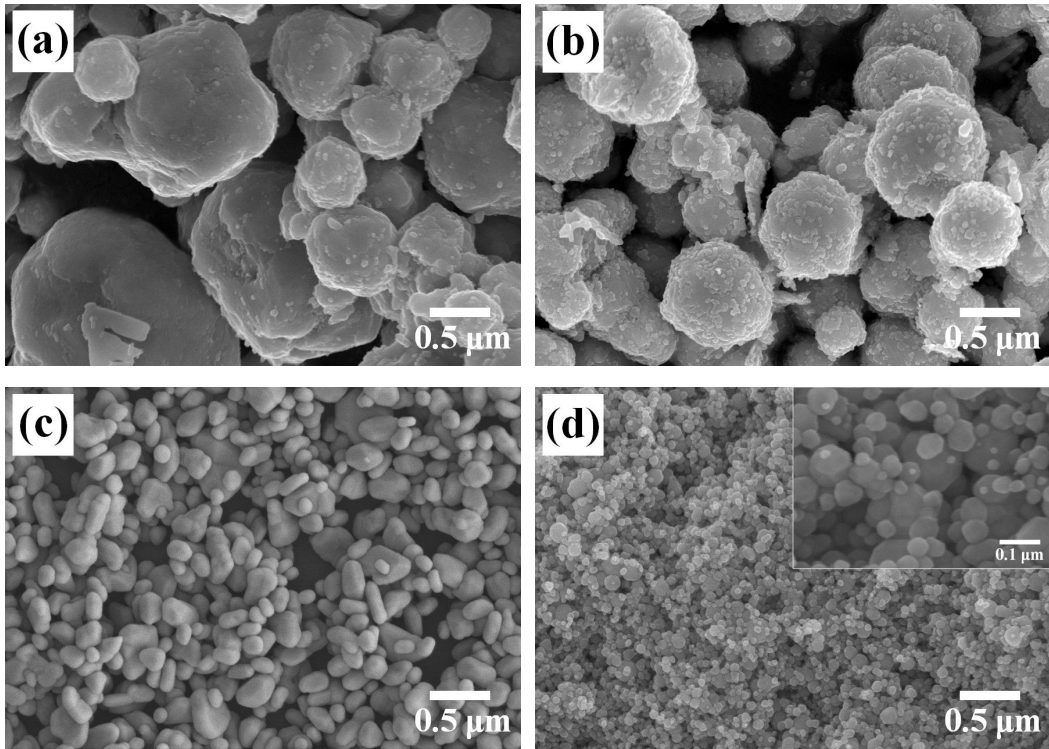


Fig. 4 Microstructure of the starting silver powders ; (a) 1.60Ag, (b) 0.80Ag, (c) 0.20Ag, (d) 0.05Ag.

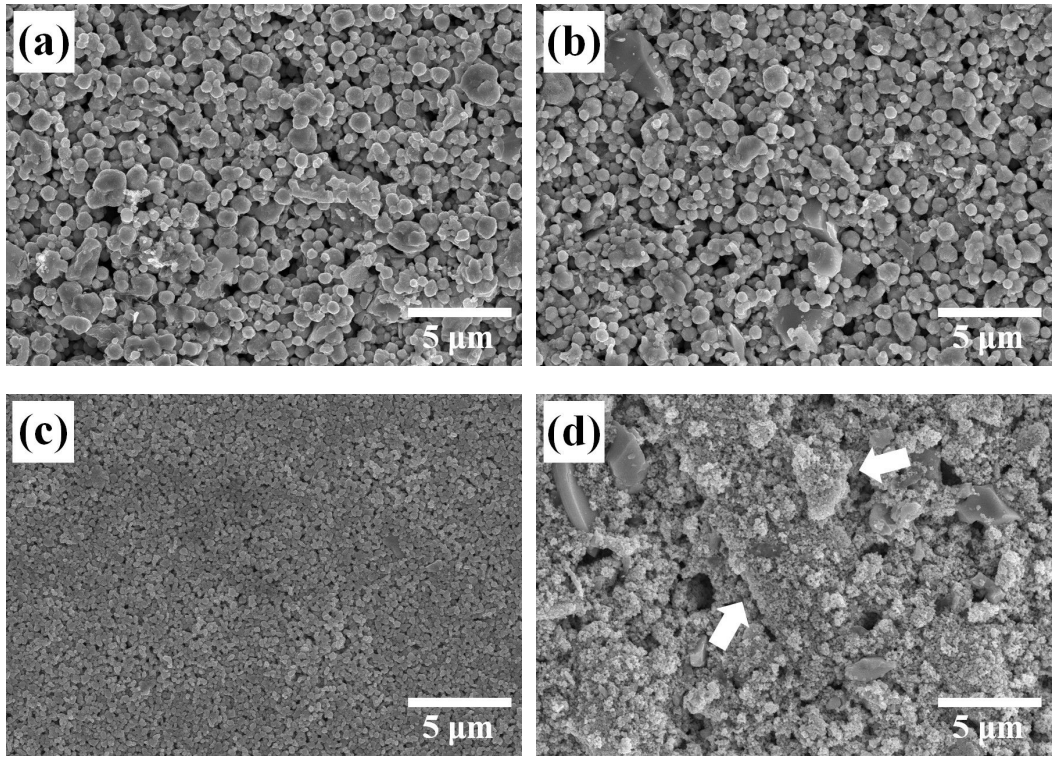


Fig. 5 Microstructure of silver thick films dried at 120°C for 20 min.
; (a) 1.60Ag, (b) 0.80Ag, (b) 0.20Ag, (d) 0.05Ag.

Fig. 6은 400°C에서 15분 동안 소결한 실버 후막의 표면을 관찰한 결과이다. 400°C로 소결한 후막에서는 실버 입자의 성장이 일어나 미세구조의 치밀화가 진행되었다. 또한, 실버 입자 간 형성된 넥크 (neck)가 성장하면서 점차 입자 사이의 기공이 줄어들었지만 아직 치밀화가 되지 않은 곳에 기공들이 다수 존재하였다. 유리프릿 분말이 녹아 형성한 유리상이 실버 입자를 덮으면서 액상 pool을 형성하였다 (화살표로 표시된 부분). 그러나 낮은 소결 온도로 인하여 높은 점도를 갖는 액상이 실버 입자들 사이로 충분히 침투하지 못했고, 이에 따라 후막 전극 형성을 위한 충분한 치밀화가 이루어 지지 못하였다.

가장 큰 크기의 1.60Ag (Fig. 6 (a)) 경우에는, 형성된 실버 골격의 연결도가 매우 낮아 큰 기공이 그대로 잔존하고 있었다. 0.80 μm 크기를 갖는 입자를 사용한 0.80Ag (Fig. 6 (b))는 실버 골격의 연결도가 1.60Ag에 비해 증가하였고, 기공의 크기가 감소하면서 고르게 분산된 상태를 나타내었다. 평균 입자 크기가 0.20 μm인 0.20Ag 후막 (Fig. 6 (c))는 입자가 대부분 연결되었고, 매우 치밀화된 실버 골격 구조를 형성하였으며, 기공은 서로 분리되고 크기도 가장 작게 관찰되었다. 전체적으로 실버 입자 크기가 감소하면서 후막 표면의 미세구조는 입자 성장보다는 치밀화에 기인하였으며, 기공의 크기나 분포도 확실하게 감소하고 고르게 분산된 경향을 보였다.

하지만, 입자 크기가 가장 작은 0.05Ag 후막 (Fig. 6 (d))은 다른 양상을 보였다. 이미 낮은 소성 온도에서 나노 크기 분말들이 서로 응집되어 있어 전극의 미세구조에 큰 영향을 나타내었는데, 그 결과 실버 골격의 연결은 잘 이루어지지 않았으며 큰 기공들이 후막 표면에 연결된 상태로 존재하였다.

Fig. 7은 입자 크기에 따른 무연계 실버 후막을 500°C에서 15분간 소결시킨 후 FE-SEM을 통한 미세구조를 관찰한 결과이다. 각 시편에 표면 기공이 다수 보이지만 400°C에 비하여 입자 성장이 일어나고 치밀도가 크게 증가하였다. 이는 소결 온도가 증가함에 따라 용융되어 낮은 점도를 갖는 유리프릿 액상이 모세관력에 의해 실버 입자 사이로 젖어들어 분산되면서 입자 표면에 치밀화에

대한 구동력을 부여되었기 때문이었다. 그 결과 실버 골격의 연결을 이루는 넥크는 성장하면서 기공은 줄어 치밀화가 진행되었으며, 후막 전극을 형성하기 위한 도전 경로가 잘 발달한 되었다.

실버 입자 크기가 감소할수록 골격의 연결도가 증가하면서 입자 성장이 일어났고, 치밀화는 증가하였으며, 표면 기공은 없어지거나 감소하는 경향을 보였다 (Fig. 7 (a), (b), (c)). 특히, 0.20Ag (Fig. 7 (c))의 경우, 표면 기공이 거의 없거나, 독립적으로 연결되지 않는 형태로 나타내었고, 이에 따라 가장 치밀한 미세구조를 보였다. 그러나, 0.05Ag (Fig. 7 (d))은 치밀화를 이루지 못한 상태로 실버 골격 구조의 성장만 이루어졌으며, 이에 따라 크기가 크고 많은 기공이 그대로 잔류하였다.

후막의 표면 이외에 내부의 실버 골격 및 기공률을 측정하기 위하여 후막 표면을 연마하여 image analyzer로 관찰한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 실버 입자 크기가 감소할수록 내부기공률은 17 %에서 5 %로 감소하였다. 하지만 0.05Ag인 경우에는 20 %의 표면기공률을 나타내었는데, 이는 앞에서 설명한 것처럼 과도한 표면 활성화 에너지에 의한 실버 나노 분말의 응집체 형성에 의한 결과라 판단된다.

Fig. 9는 전기저항을 실버 입자 크기와 소성 온도 변화에 따라 나타낸 결과이다. 소성 온도가 증가할수록 전기저항 값은 감소하였는데, 이는 소성 온도가 증가함에 따라 미세구조의 치밀화가 더 많이 진행되었기 때문이었다. 치밀화가 진행되면서 실버 골격의 연결 접촉 면적이 증대되고 이에 따라 전극을 형성할 수 있는 충분한 도전경로를 형성하였기 때문에 전기저항 값은 감소하게 된다. 사용된 실버 입자 분말의 크기가 작아질수록 미세구조의 치밀화가 더욱 진행되어 기공이 많이 감소하였고, 그 결과 이러한 시편에서는 전기저항이 더욱 감소하였다. 그중에서도 0.20Ag 후막 필름을 500°C로 소성한 경우, 측정된 전기저항 값은 $2.5 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ (두께 : $3.4 \mu\text{m}$, 면저항 : $6.8 \mu\Omega/\text{sq}$)로 가장 낮은 값을 보여 가장 우수한 페이스트의 도전 특성을 나타내었다. 하지만 0.05Ag의 경우, 실

며 나노 입자 분말의 응집체 형성으로 인하여 미세구조의 치밀화를 이루지 못해 가장 높은 전기저항 값을 나타내었다.

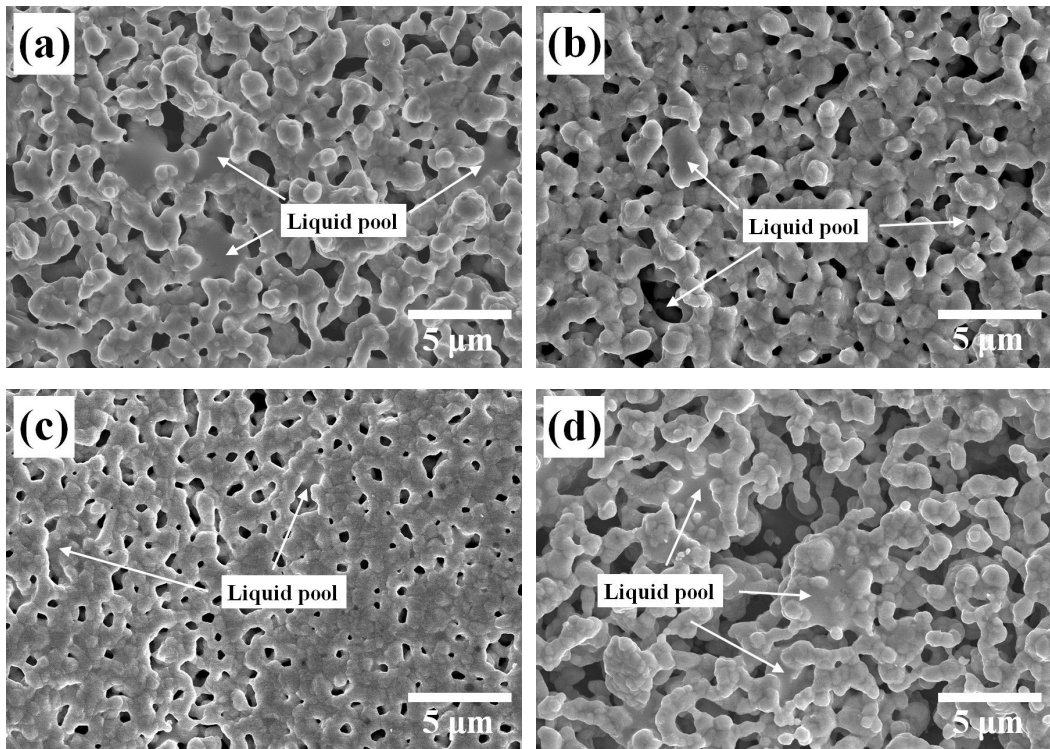


Fig. 6 Microstructure of silver thick films sintered at 400°C for 15 min.
; (a) 1.60Ag, (b) 0.80Ag, (c) 0.20Ag, (d) 0.05Ag.

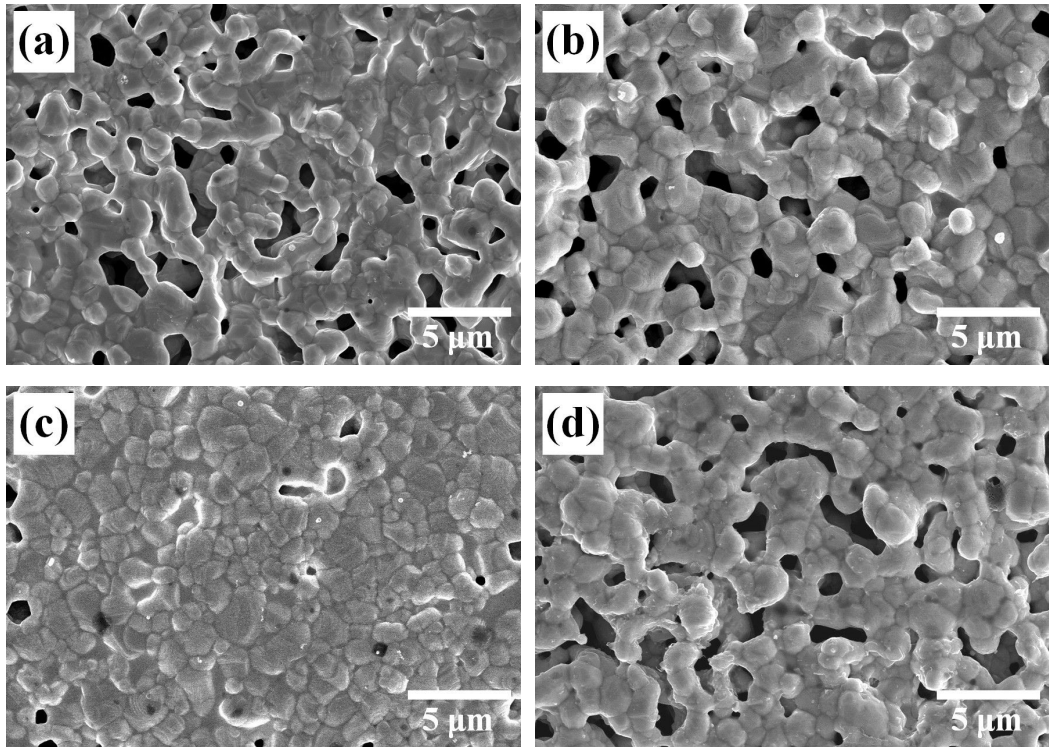


Fig. 7 Microstructure of silver thick films sintered at 500°C for 15 min.
; (a) 1.60Ag, (b) 0.80Ag, (c) 0.20Ag, (d) 0.05Ag.

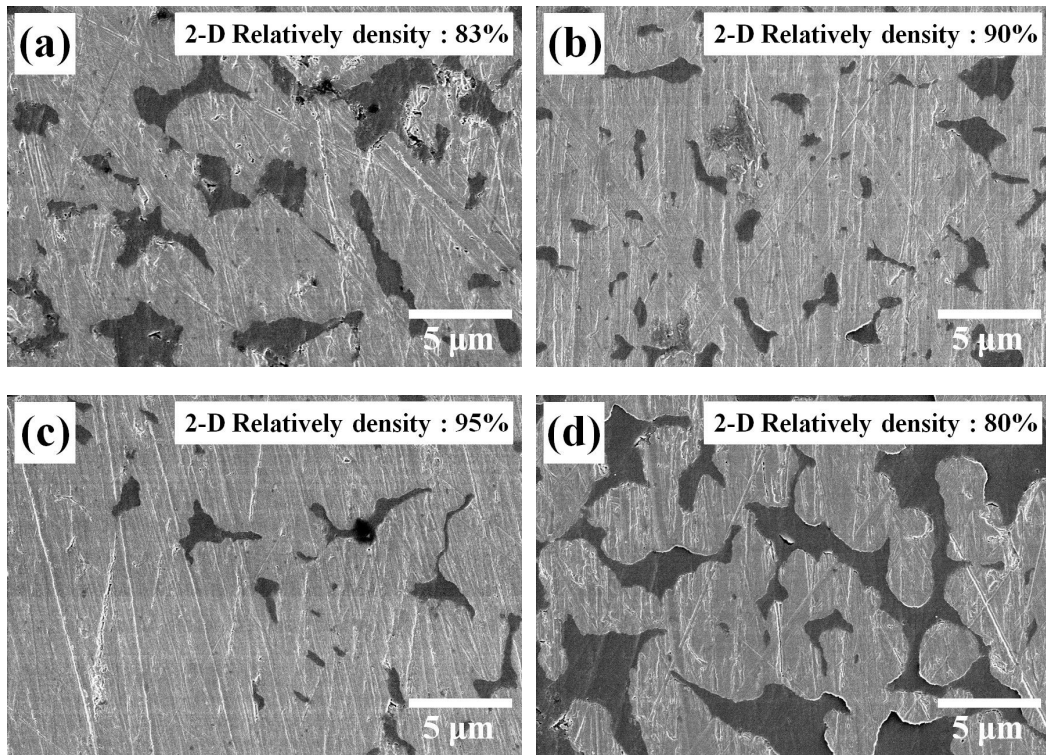


Fig. 8 2-D polished surface of silver thick films sintered at 500°C for 15 min.
; (a) 1.60Ag, (b) 0.80Ag, (c) 0.20Ag, (d) 0.05Ag.

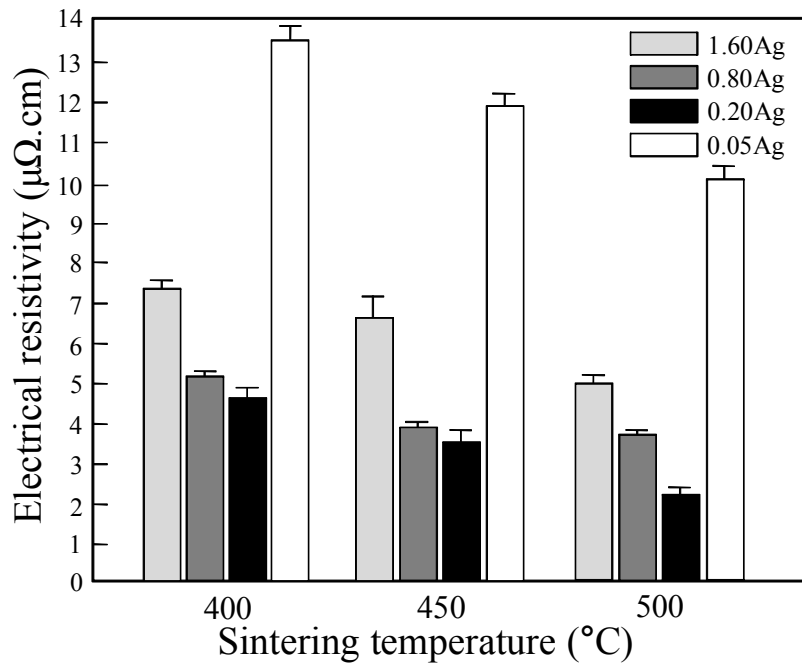


Fig. 9 Electrical resistivity of the thick films as functions of sintering temperature and silver particle size.

제 4 절. 결 론

본 연구에서는 도전성 페이스트를 구성하는 세 요소 중 가장 중요한 금속 분말 filler인 실버의 입자 크기 변화가 무연계 도전성 후막의 미세구조 및 전기저항에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

소성온도가 증가할수록 후막은 입자성장 및 치밀화가 일어나면서 표면기공률은 감소하였고, 실버 입자 크기가 감소할수록 증가되는 표면 에너지에 의해 후막의 미세구조가 치밀화되어 상대 밀도가 증가하는 경향을 보였다. 하지만 나노 크기의 실버 입자를 사용하였을 경우, 소성 후에도 불균질한 연결 기공이 잔존하였고, 치밀화를 이루지 못한 실버 골격의 미세구조를 보였다. 이는 소결 초기에 나노 실버 입자들의 과도한 표면 에너지로 응집체를 형성되었기 때문이었다. 가장 좋은 도전성을 나타내는 후막은 실버 입자 크기가 $0.20\ \mu\text{m}$ 이면서 소성 온도가 500°C 인 경우였는데, 이러한 후막에서는 $2.5\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 의 가장 낮은 전기저항 값을 보였으며, 이는 후막 중에서 가장 높은 상대밀도를 보였기 때문이다.

제 4 장. 이중 분포형 실버 입자크기가 도전성 페이스트의 미세구조 및 전기저항에 미치는 영향

제 1 절. 서 론

각종 스크린 인쇄 공정 등을 이용한 전자부품의 전기 회로패턴 형성 시, 사용되는 도전성 페이스트는 금속 분말 filler가 서로 융착하여 기공이 없고 치밀한 구조를 이뤄 충분한 전도 경로가 확보되어야 한다. 충분한 전도 경로를 확보하기 위해서는 3장에서 언급한 것처럼 어느 정도 크기까지 미세화된 실버 입자를 사용해야만 한다. 하지만 미세화된 실버 입자 분말은 상대적으로 큰 입자 분말에 비하여 조작성이 까다롭고 비싸며, 응집이 쉽게 이루어진다는 단점이 있다. 이에 큰 입자와 작은 입자를 혼합한 이중 분포형 분말을 사용하는 경우 위와 같은 단점을 어느 정도 보완할 수 있다.

일반적으로 이중 크기분포를 갖는 혼합 분말의 경우, 충전률이 우수하여 성형 밀도가 높으며, 이는 소결체의 소결밀도에 직접적으로 영향을 준다. 각종 전자 부품이나 소자에 있어서 소결밀도에 따른 도전 특성은 매우 중요한데, 낮은 소성 온도에서도 도전 특성이 우수한 후막을 제조하기 위해서는 입자의 연결도가 좋아야만 한다. 이중 분포형 혼합 분말의 충전 밀도는 두 혼합 분말이 갖는 크기 비율과 혼합량의 비율에 의존하게 된다. 두 분말 혼합 시 가장 높은 충전 밀도를 얻기 위해서는 큰 입자의 공극 사이에 작은 입자가 충전되는 경우인데, 이 경우 기공의 크기감소와 입자의 치밀화가 이루어져 도전 경로가 확보될 것으로 예상된다.

따라서 본 연구에서는 치밀한 미세구조를 갖는 후막을 제조하기 위하여 상용의 실버 분말 (1.60 μm)과 합성된 실버 분말 (0.20 μm)을 혼합한 이중 분포형 실버 filler를 제조한 후, 후막의 치밀화를 향상시키고자 하였다. 최종적으로

는 이중 분포형 실버 입자를 활용하여 페이스트를 제조한 후, 도전성 후막을 형성한 다음 두 분말의 혼합비가 후막의 소결성 및 도전성에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

제 2 절. 실험 방법

본 실험에서는 3장과 같은 방법으로 0.20 μm 의 실버 입자를 합성하였고 상용의 1.60 μm 실버 분말과 함께 X-선 회절분석 및 FE-SEM으로 분말특성을 확인하였다.

실버 입자가 최대의 충전 밀도를 갖기 위해서는 4배위수를 갖는 입방 조밀 충전 구조가 되어야 한다. 1.6 μm 크기를 갖는 입자로 충전하였을 경우, 그 공극에 충전될 수 있는 입자 크기는 아래 식⁵⁴⁾에 의하여 360 nm 이하가 적당한 크기이다. 따라서 본 실험에서는 실버 페이스트의 성형 밀도를 증가시키기 위해 앞에서 언급한 상용의 1.60 μm 크기와 합성된 0.20 μm 크기의 두 실버 분말을 혼합하여 금속 분말 filler를 제조하였다.

$$r = 0.225R \quad (r: \text{suitable particles radius of tetrahedral interstices,} \\ R: \text{particle radius of coordination})$$

페이스트 제조에 사용된 이중 분포형 실버 분말은 70 wt%로 고정하였으며, 무연계 유리 분말인 Bi_2O_3 계 유리프릿을 3 wt% 첨가하였고, 27 wt%의 상용 유기용매를 vehicle로 사용하였다. 앞에서 언급한 것처럼 페이스트는 믹서로 1차 혼합 후, 다시 페이스트 믹서로 2차 혼합하였다. 후막을 제조하기 위하여 페이스트를 스크린 마스크로 기판에 인쇄한 후 120°C에서 20분간 건조하였고, 300, 400 그리고 500°C에서 15분간 열처리하였다. 제조된 페이스트의 자세한 조성비를 Table 6에 나타내었다.

이렇게 제조된 후막을 FE-SEM으로 미세구조를 관찰하였고, image analyzer (i-solution DT)를 이용하여 상대밀도를 분석하였다. 마지막으로 후막의 표면 저항은 4-point probe (CMT-SR 1000N)를 이용하여 측정하였다.

Table 6 Composition of conductive silver paste using bimodal powders.

Sample	Batch composition				
	Silver powder			Glass- frit	Vehicle
	Ration of 1.60 and 0.20	1.60 (μm)	0.20 (μm)		
L(100)Ag	100 : 0	70	0	3	27
L(85)Ag	85 : 15	60	10	3	27
L(70)Ag	70 : 30	50	20	3	27
S(100)Ag	0 : 100	0	70	3	27

제 3 절. 결과 및 고찰

실버 입자의 크기가 $1.60\ \mu\text{m}$ 그리고 $0.20\ \mu\text{m}$ 인 두 입자를 혼합하여 페이스트를 제조하였고, 두 입자의 혼합량 비율에 따른 미세구조와 전기적 특성에 대하여 관찰하였다.

Fig. 10에는 나노 크기의 $0.20\ \mu\text{m}$ 크기를 갖는 합성된 입자, 마이크론 크기의 $1.60\ \mu\text{m}$ 크기를 갖는 상용 입자를 혼합한 이중 분포형 실버 분말을 나타내었다. 이중 분포형 분말의 혼합비율이 100:0인 실버 분말의 미세구조를 Fig. 10(a)에 나타내었다. $1.60\ \mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 실버 입자는 구형이면서 응집이 없는 외형을 보였고, 공극 사이에 빈공간이 존재해 비교적 낮은 상대밀도를 보였다. Fig. 10(b)에는 L(85)Ag의 실버 후막을 나타내었는데, 단일형인 L(100)Ag의 경우보다 더 치밀한 미세구조를 보였다. 이는 $1.60\ \mu\text{m}$ 실버의 공극사이에 $0.20\ \mu\text{m}$ 크기의 입자가 충전되면서 보다 치밀한 미세구조를 이루기 때문이었다. $0.20\ \mu\text{m}$ 입자의 첨가량이 증가한 L(70)Ag에서는 L(85)Ag보다 더 치밀한 미세구조를 보였는데, 이를 Fig. 10(c)에 나타내었다. 또한 S(100)Ag (Fig. 10(d))는 $0.20\ \mu\text{m}$ 크기의 입자로만 이루어진 시편인데, 작은 기공이 균질하게 분포하였고, 비교적 높은 충전밀도를 나타내었다.

400°C 로 소결한 각각의 실버 페이스트 후막을 Fig. 11에 나타내었다. 건조된 실버 후막의 소결온도 증가에 따라 입자성장과 치밀화가 부분적으로 진행되면서 실버 골격이 형성되었는데, 각각 샘플에 따라 실버 고체 골격의 미세구조와 표면 기공률이 다르게 나타났다. 큰 입자만으로 이루어진 L(100)Ag의 경우 (Fig. 11 (a)), 물질이동이 일어나면서 입자 성장과 치밀화가 일어났지만, 동시에 큰 기공도 형성되었다. 이 기공들은 서로 연결되어 있으면서 불규칙하게 존재하였고, 불균일한 분포를 이루고 있었다.

반면, 큰 입자 간 공극을 채울 수 있도록 나노 크기 분말을 첨가한 L(85)Ag는 상대적으로 기공의 크기가 작아지면서 균일하게 분포된 형태를 보였다. 나노 크기 분말의 첨가량이 30 % (L(70)Ag)일 때는 실버 골격의 연결도가 더욱 치밀하면서 작은 기공이 균일하게 분산되어 있었다. S(100)Ag의 경우에는 상대적으로 가장 치밀한 미세구조를 보였는데 L(70)Ag의 경우보다 실버 골격이 치

밀하게 형성되었으며, 거의 연결된 상태로 존재하였다. 이에 따라 기공의 경우도 서로 연결되지 않았으며 조밀하고 고르게 분포된 형태를 보였다. 이때, L(100)Ag, L(85)Ag, L(70)Ag 그리고 S(100)Ag의 2차원적인 상대밀도는 각각 84 %, 87 %, 89 % 그리고 92 %로 나타났다.

실버 페이스트 후막을 500°C로 소결한 미세구조도 비슷한 양상을 보였다 (Fig. 12). L(100)Ag 보다는 L(85)Ag이나 L(70)Ag의 후막이 보다 치밀하였고, 기공의 분포도 균질하면서 연결되지 않은 기공으로 존재하였다. 이는 1.6 μm 크기의 실버 분말의 공극 사이로 0.2 μm 크기의 실버 분말들이 채워지면서 충전률이 증가하여 성형 밀도가 증가하여 더욱 치밀화된 미세구조를 나타낸 것으로 판단된다. 하지만 0.20 μm 의 실버 분말만 사용한 S(100)Ag 후막이 4개의 후막 중 가장 치밀한 미세구조를 보였는데 이는 입자 크기의 감소에 따른 표면 에너지의 증가로 소결에 구동력을 부여하면서 입자성장과 치밀화가 보다 낮은 온도에서 일어났고, 기공이 감소하면서 매우 치밀한 미세구조를 형성한 것으로 사료된다.

500°C로 소결한 시편의 2차원적인 상대밀도는 88 %, 92 %, 94% 그리고 95 %로 S(100)Ag의 경우가 가장 치밀화된 구조를 나타내었다. 이러한 이중 분포형 분말을 사용한 경우인 L(85)Ag과 L(70)Ag의 상대밀도 차이는 두 분말의 혼합 비율의 차이로 설명할 수 있다. 일반적으로 두 분말의 혼합 시 큰 입자와 작은 입자의 함량 비율이 70 % : 30 %일 때 가장 높은 충전 밀도를 이룬다. 이러한 점으로 미루어 보아 이중 분포형 혼합 분말의 경우, 큰 입자와 작은 입자의 혼합 비율이 약 70 : 30일 때 충전 밀도가 높아져 L(70)Ag의 2차원적 상대밀도가 95 %로 가장 높게 나타난 것으로 보인다.

치밀화와 2차원적 상대밀도의 변화에 따라 전도 경로가 형성되는 실버 후막의 전기저항에도 차이를 보였다. Fig. 13은 L(100)Ag, L(85)Ag, L(70)Ag 그리고 S(100)Ag 후막의 전기저항을 소성온도 변화에 따라 나타낸 것이다. 이중 분포형 분말 중에는 L(70)Ag의 경우가 가장 낮은 전기저항 값을 가졌는데, 이는 앞에서 언급한 것처럼 충전된 밀도로 인한 미세구조의 치밀화 때문이었다. 500°C로 소결한 L(70)Ag 과 S(100)Ag 후막의 전기저항 값은 각각 3.9와 2.5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 로 측정되었다.

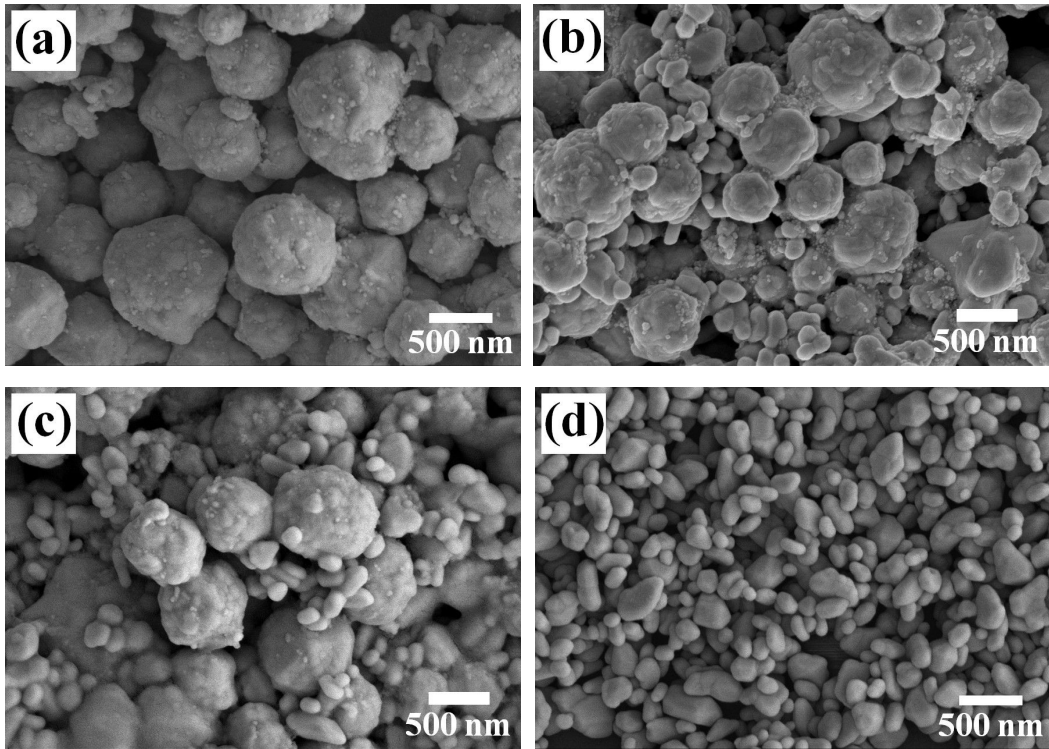


Fig. 10 Microstructure of prepared from bimodal powders ; (a) L(100)Ag, (b) L(85)Ag, (c) L(70)Ag, (d) S(100)Ag.

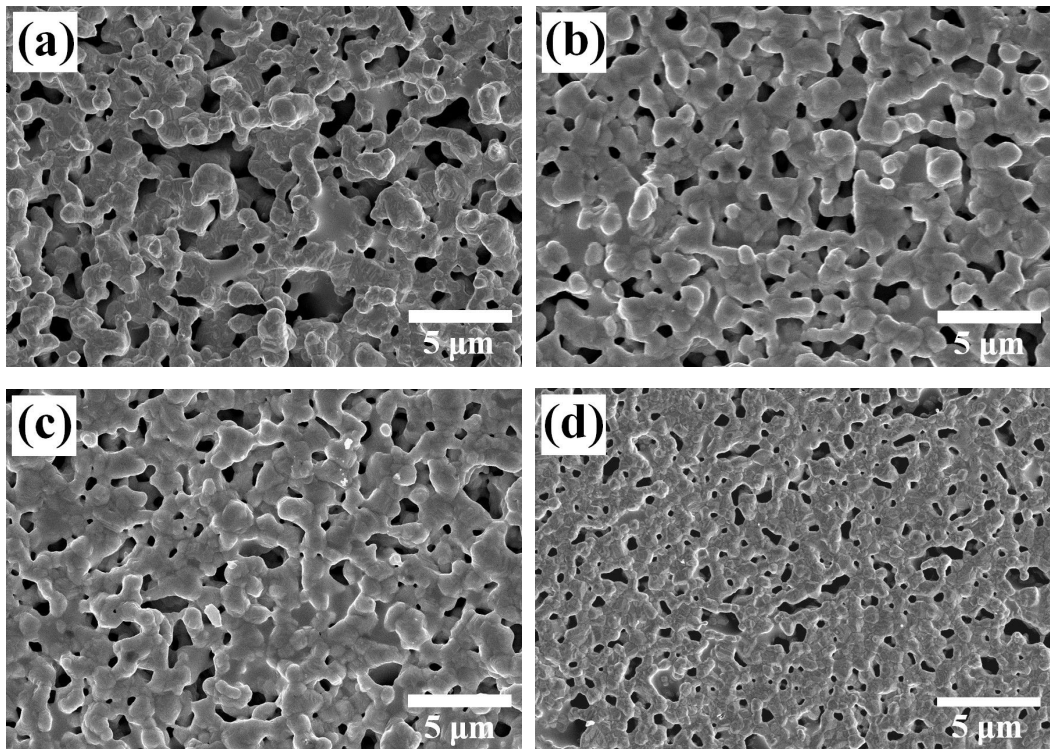


Fig. 11 Microstructure of silver thick films prepared from bimodal powders which were sintered at 400°C for 15 min.

; (a) L(100)Ag, (b) L(85)Ag, (c) L(70)Ag, (d) S(100)Ag.

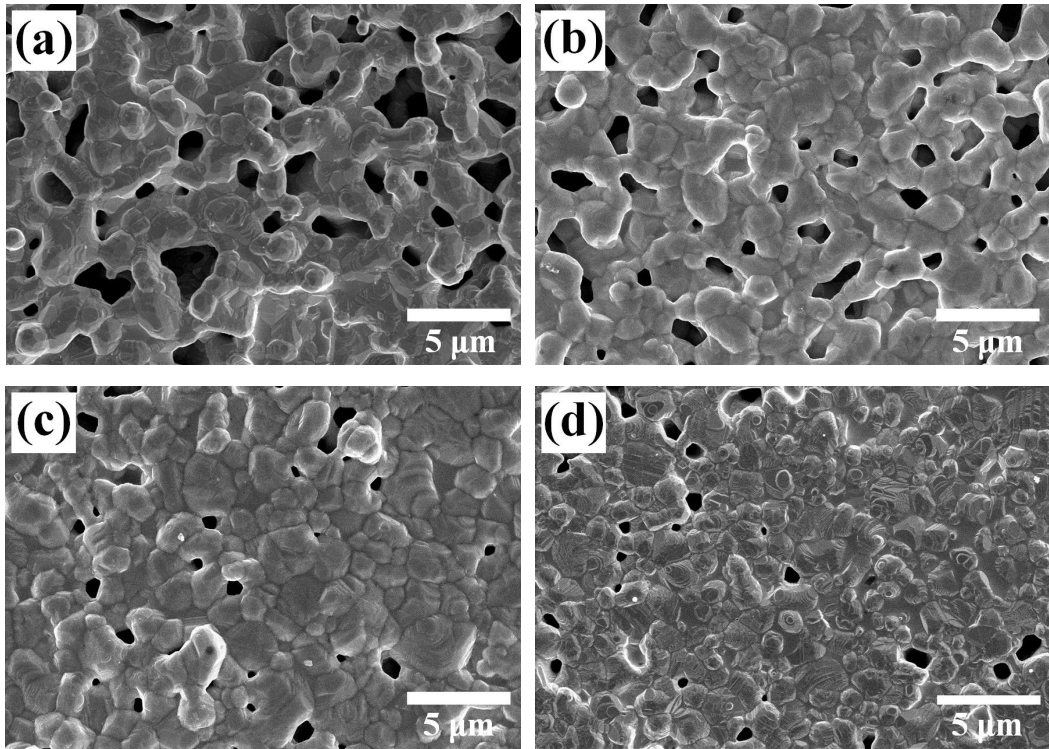


Fig. 12 Microstructure of silver thick films prepared from bimodal powders which were sintered at 500°C for 15 min.

; (a) L(100)Ag, (b) L(85)Ag, (c) L(70)Ag, (d) S(100)Ag.

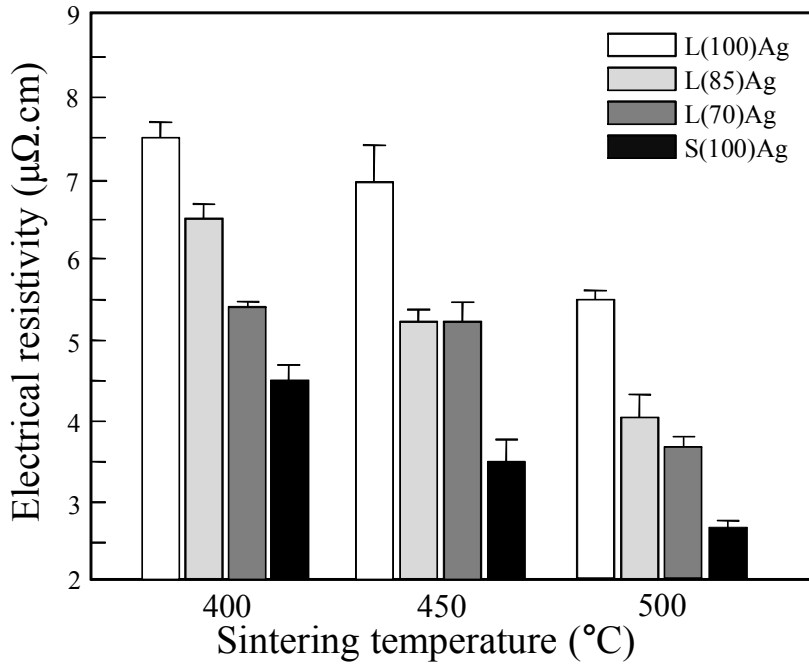


Fig. 13 Electrical resistivity of the thick films prepared from bimodal silver powders as function of sintering temperature.

제 4 절. 결 론

이중 분포형 혼합 분말, 즉 1.60 μm 의 크기를 갖는 실버 입자와 0.20 μm 크기인 실버 입자를 사용하여 이중 크기분포를 갖는 금속 분말 filler를 제조한 실험 결과는 다음과 같다.

L(70)Ag의 경우가 치밀화된 미세구조와 균질하게 분포된 기공으로 인하여 실버 골격 밀도가 가장 우수하였다. 이는 큰 분말과 작은 분말의 혼합비가 약 70 : 30일 때 충질률이 가장 양호하였기 때문이다. 하지만 500°C로 소결한 L(70)Ag 과 S(100)Ag 후막의 전기저항 값은 각각 3.9와 2.5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 로 측정 되었다. S(100)Ag, 즉 0.20 μm 크기인 실버 입자만 사용한 후막의 경우가 이중 분포형 후막 보다 더 치밀한 미세구조를 보였는데, 이는 이중 분포형 혼합 분말을 사용하여 개선된 충전 밀도 효과가 도전성 후막의 미세구조와 전기저항에 미치는 영향이 상대적으로 미세화된 단일형 실버 분말 보다는 작기 때문이었다. 입자 크기가 작은 실버 분말 (0.20 μm)을 도전성 페이스트의 금속 분말 filler로 사용하는 경우에는 전도 경로가 충분히 확보되지만 실버 분말의 제조공정의 어렵기 때문에 경제성이 떨어진다는 문제점이 있는데, 이러한 문제점은 이중 분포형 실버 분말을 사용하면 어느 정도 해결할 수 있다. 이중 분포형 분말을 사용하여 제조된 후막의 전기저항 값은 3.9 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 정도로 전극재료로서의 활용이 충분할 것으로 판단된다.

제 4 장. 유리프릿 입자크기가 실버 페이스트의 미세구조 및 전기저항에 미치는 영향

제 1 절. 서 론

유리프릿은 소결온도에서 녹아 도전성 금속분말 filler의 치밀화를 촉진시키는 액상 소결조제로서의 역할을 하며, 또한 금속 입자 간 간극 및 기관과 박막 사이에 침투하여 금속입자의 연결도 및 기관과 박막 간의 부착력을 증가시키는 역할을 한다. 따라서 유리프릿의 초기 분산특성은 치밀화에 큰 영향을 미치기 때문에 유리프릿의 조성이나 입도 제어는 실버 페이스트 제조에 있어서 매우 중요하다.

유리프릿은 페이스트 소결온도에서 용융되는 유리분말을 주로 사용하는데, 소결공정 중 소자에서의 반응을 억제하기 위해서 용점이 낮은 유리분말을 사용하는 것이 필수적이다. 이에 따라 지금까지 유리분말 중에 용점이 가장 낮은 산화납 (PbO) 계열의 유리프릿이 주로 사용되어 왔는데, 최근 환경문제로 인하여 납 성분이 포함된 물질의 사용 규제가 강화됨에 따라 산화납 계열의 유리프릿의 사용은 점차 줄어들고 있으며, 그 대신에 무연계 (lead-free)인 비스무스, 보론 및 인산 계열 유리프릿의 사용이 증가되고 있다. 그러나 무연계 유리프릿은 값이 비쌀 뿐 만 아니라 높은 용점으로 인하여 높은 온도에서의 소결공정이 요구되어 낮은 온도에서의 소결공정이 필요한 부품에서는 사용이 제한되고 있어 무연계 유리프릿의 용점을 낮추기 위한 연구가 여러 방향으로 진행되고 있다.

현재까지 유리프릿의 용점을 낮추기 위한 연구는 새로운 조성의 유리프릿 개발에 집중된 반면에 유리프릿의 입자크기 효과에 대한 보고는 미미한 실정이다. 유리프릿에 사용되는 유리는 용융온도가 일정하기 때문에 장시간 소결하는

경우에는 입자크기에 상관없이 대부분 용융되어 기관과의 부착력 및 액상소결에 의한 치밀화 증가에 기여한다. 하지만 30분 이내로 단시간 소결하는 경우 유리의 낮은 열전도도 특성으로 인하여 용융되는 액상의 양 및 그 분포가 입자크기에 영향을 받을 것으로 판단되었으며, 결과적으로 실버 박막의 미세구조 및 전도도에 영향을 미칠 것으로 추측되었다.

이에 본 연구에서는 무연계 유리프릿을 사용한 실버 페이스트에 있어서 유리프릿의 입자크기가 실버 페이스트의 소결 및 도전특성에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다. 소결조제가 포함된 액상 소결의 경우에는 소결조제가 녹아 형성되는 초기 액상 분포 및 액상의 침투 정도가 전체 시편의 치밀화에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있는데¹⁶⁾, 본 연구에서는 비스무스계 유리프릿을 분쇄하여 입자크기를 변화시킨 다음, 실버 페이스트에 첨가하여 유리프릿의 입자크기 및 분산 정도가 소결 후 페이스트의 전기적 특성에 미치는 영향을 미세구조 발달을 중심으로 고찰하였다.

제 2 절. 실험방법

본 연구에서는 금속 분말 filler로 상용의 실버 분말을 사용하였다. 사용된 실버는 대체적으로 둥근 형상의 입자로 구성된 분말이었으며, 평균입자 크기는 약 1.6 μm 였고, 0.5-2 μm 의 입도분포를 나타내었다. 비스무스계 유리프릿의 입도는 불밀 시간에 의하여 조절하였는데, 초기 유리프릿의 경우 평균 입자크기가 약 3.0 μm 이었으며, 각진 형태의 입자들이 넓은 입도분포를 이루고 있었다. 이러한 초기분말을 불밀로 3일 및 5일 간 각각 분쇄하여 평균 입자크기가 1.0 μm 및 0.5 μm 인 유리프릿을 각각 제조하였다. 유리프릿 입자 크기 변화에 따른 자세한 조성을 Table 8에 나타내었다. 실버 페이스트는 70 wt%의 상용 실버 분말에 27 wt%의 유기 바인더 및 입자크기가 다른 3 wt%의 유리프릿을 혼합한 다음, 페이스트 믹서 (UM-103, Japan Unix)를 이용하여 각각 제조하였다.

상용 실버 분말 및 유리프릿의 결정상은 XRD로 분석하였고, 실버 분말 및 분쇄에 따른 각각의 유리프릿의 형상은 FE-SEM (S-4800, Hitachi)으로 관찰하였으며, 유리프릿의 페이스트 내 분산은 FE-SEM에서 비스무스 성분의 EDS mapping으로 확인하였다.

실버 페이스트 후막은 각각의 페이스트를 알루미늄 기판 위에 스크린 인쇄법 (ST#400, 10 μm)에 의하여 제조하였는데, 인쇄 후 상온에서 20분 동안 유지한 다음, 120°C 에서 20분간 건조하여 유기 바인더 및 휘발성 물질을 제거하였다. 건조된 후막을 전기로에 넣고 300, 400, 500°C의 온도에서 소결하였고 공기 중에서 각각 15분 동안 유지시킨 후 냉각하였다.

소결 후, 유리프릿 크기에 따른 후막의 미세구조는 FE-SEM으로 관찰하여 비교하였으며, 실버 입자 간 연결도 및 치밀화와 연관된 2차원적 기공률은 연마 표면의 FE-SEM 사진으로부터 영상분석기를 이용하여 분석하였다. 실버 후막의 전기 전기전도도는 4-탐침법 (4-probe method)으로 저항을 측정하여 비교 분석하였다.

Table 7 Composition of lead-free silver paste with glass-frit size.

Sample	Batch composition			
	Silver particle (wt%)	Glass-frit (wt%)	Glass-frit size (μm)	Vehicle (wt%)
3.0GF	70	3	3.0	27
1.0GF	70	3	1.0	27
0.5GF	70	3	0.5	27

제 3 절. 결과 및 고찰

본 연구에서 출발원료로 사용한 상용 실버 분말의 입자 형상분석과 XRD로 상분석 한 결과를 Fig. 14에 나타내었다. 대부분의 실버 입자는 구형에 가까운 형태를 나타냈으며, 비교적 고른 입도 분포를 나타내었다. 실버 입자의 평균 크기는 약 $1.6 \mu\text{m}$ 이었으며, XRD 상분석 결과, 상용 실버 분말은 FCC 구조를 갖는 순수한 실버 입자로 구성되어 있었다.

상용 유리프릿의 XRD 패턴 및 EDS로 조성을 분석한 후, 그 결과를 Fig. 15에 나타내었다. 상분석에 대한 XRD 패턴은 전형적인 유리상 피크를 나타내었으며, $2\theta = 25\text{--}30^\circ$ 에서 넓은 폭의 피크가 나타나는 것으로 미루어 유리프릿의 조성이 비스무스계 유리인 것을 확인할 수 있었다.⁵⁵⁾ 이러한 결과는 EDS 분석에서도 확인되었는데, 조성분석에 대한 피크는 대부분 비스무스를 나타내었고, 매우 작은 알루미늄과 실리콘 피크도 일부 관찰되었다.

페이스트에 용제로 첨가된 상용의 비스무스계 유리프릿 및 볼밀로 분쇄하여 입도를 조절한 유리프릿의 형상을 Fig. 16에 각각 나타내었다. Fig. 16 (a)는 분쇄하지 않은 상태의 유리프릿 (3.0GF)으로서 평균 입자크기가 약 $3 \mu\text{m}$ 정도였으나 크기가 큰 유리프릿 입자 (약 $5 \mu\text{m}$)부터 작은 크기의 입자 ($0.5 \mu\text{m}$)까지 비교적 넓은 입도분포를 나타냈으며, 대부분 입자가 각형을 띄고 있었다. Fig. 16 (b)는 상용 유리프릿을 3일간 분쇄하여 제조한 유리프릿 (1.0GF)으로서 평균 입자크기가 약 $1.0 \mu\text{m}$ 이었으며, $2.0 \mu\text{m}$ 내외의 일부 각형 입자를 제외하고는 대부분 $1.0 \mu\text{m}$ 이하의 크기를 나타냈으며, 상용분말에 비해 입자크기 및 모양이 균질하였다. 볼밀로 5일 간 분쇄하여 제조한 유리프릿 (0.5GF)의 경우 (Fig. 16 (c))는 평균 입자크기가 약 $0.5 \mu\text{m}$ 이었으며, 다른 유리프릿에서 보였던 각진 입자가 거의 없어지고 매우 좁은 입도분포를 나타내었다.

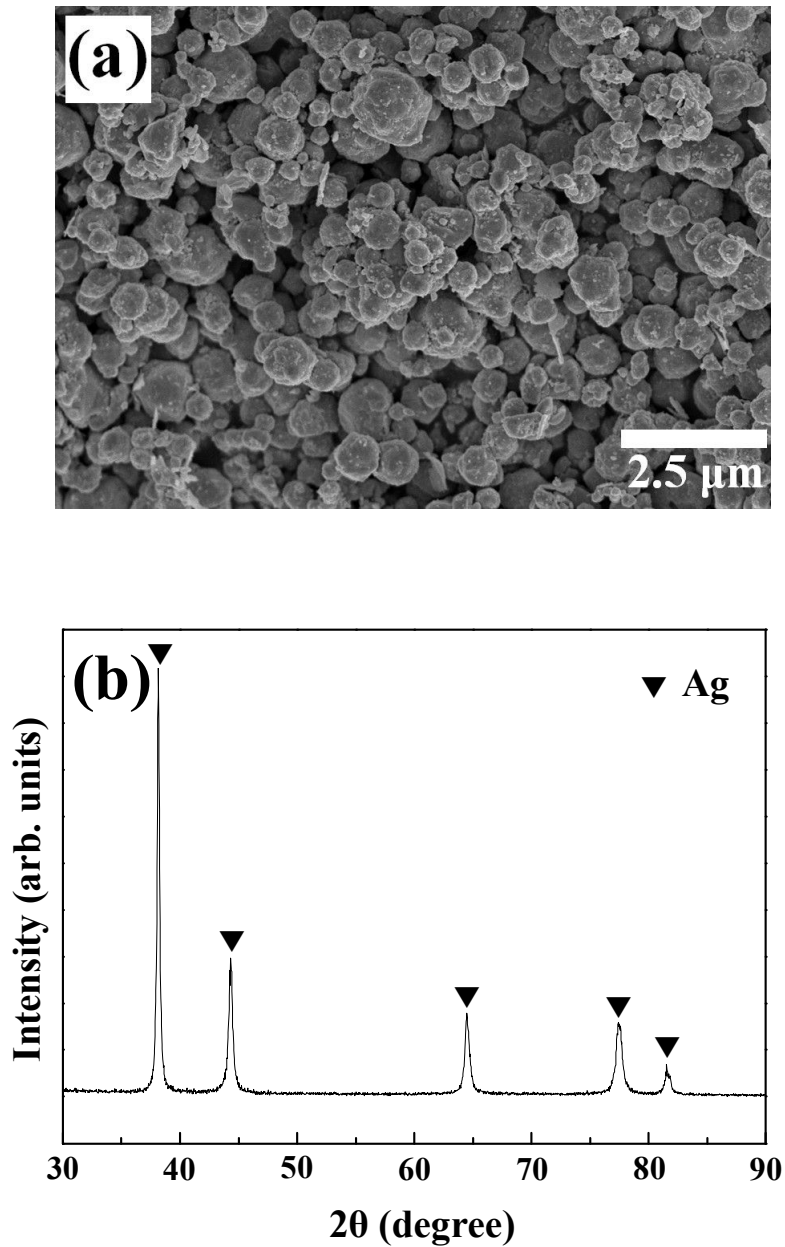


Fig. 14 Commercial silver powder with particle size of 1.6 μm ; (a) morphology and (b) phase analysis.

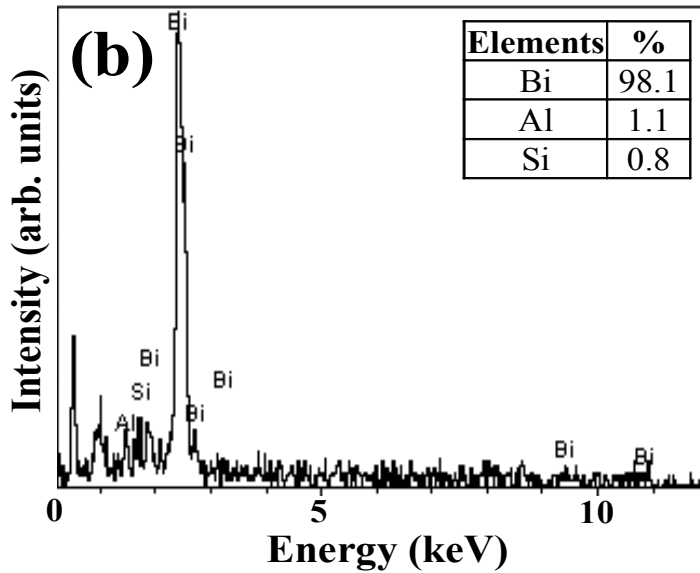
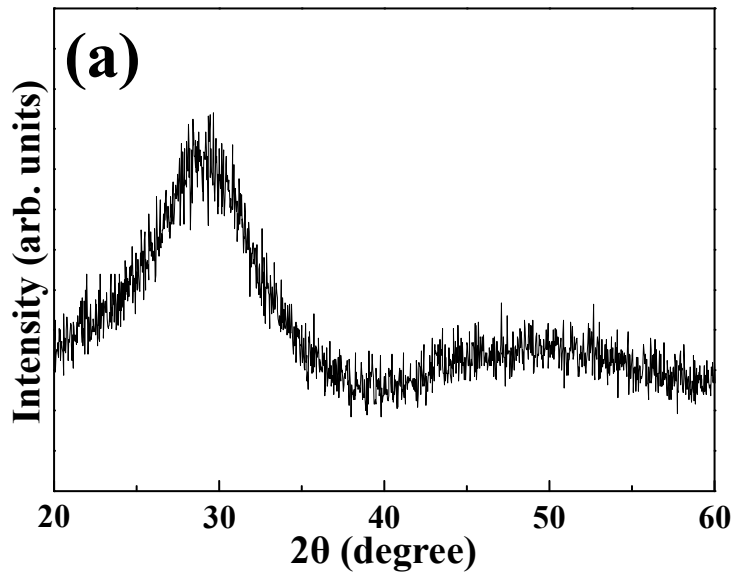


Fig. 15 Phase and composition of glass-frit by (a) XRD and (b) EDS.

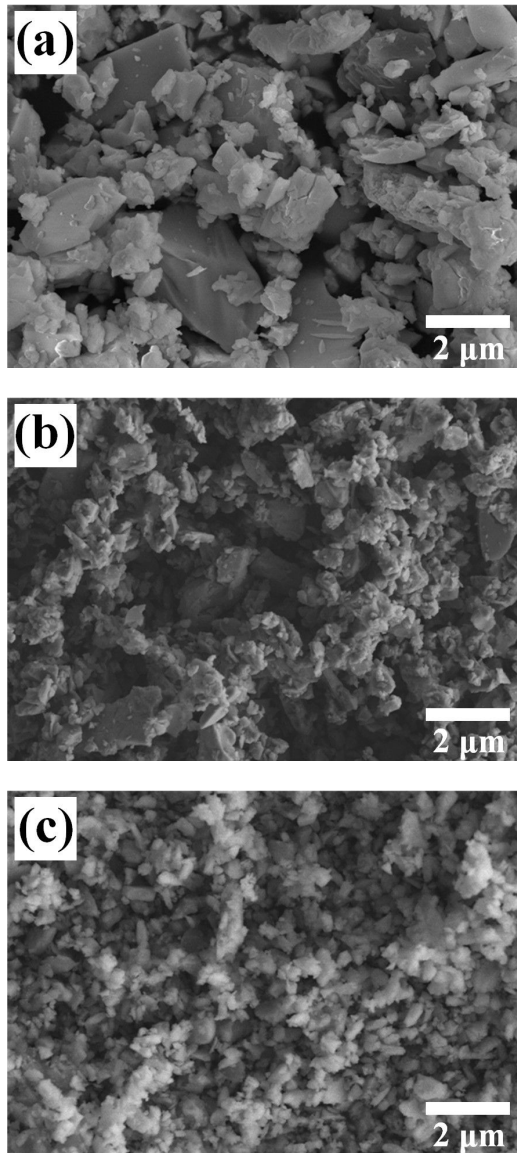


Fig. 16 Microstructure of glass-frits ; (a) 3.0GF, (b) 1.0GF, (c) 0.5GF.

각각의 유리프릿을 상용 실버 분말과 유기용매에 섞어 제조한 실버 페이스트를 알루미늄 기판에 스크린 인쇄한 다음, 120°C에서 건조한 후막의 미세구조 및 조성을 SEM 및 EDS mapping으로 분석하여 Fig. 17에 나타내었다. 상용 유리프릿인 3.0GF를 사용한 실버 페이스트 후막의 경우 (Fig. 17 (a), (b)), 많은 유리프릿이 실버 입자 사이에 분산되어 있지만 일부 커다란 크기의 유리프릿 입자가 실버 입자 사이에 존재하였고, 이로 인하여 특정 부분에 집중된 비스무스 성분의 영역 (왼쪽으로 표시된 부분)이 관찰되었다. 결과적으로 상용 유리프릿을 구성하는 분말 중 작은 미립자는 페이스트 제조 중 실버 입자 사이에 잘 분산되었으나, 일부 커다란 유리프릿 입자의 경우 실버 입자 사이에 덩어리 형태로 존재하였다.

이와는 달리 분쇄에 의해 입자크기가 작고, 균질도가 큰 0.5GF 유리프릿을 첨가하여 제조한 실버 페이스트 후막의 경우 (Fig. 17 (e), (f)), 유리프릿이 실버 입자 사이 내에 고르게 분산되어 있었다. 중간 크기인 1.0GF 유리프릿을 첨가하여 제조한 실버 페이스트 후막의 경우 (Fig. 17 (c), (d)), 대부분의 유리프릿이 페이스트 내에 잘 분산되어 있었으나 일부 큰 유리프릿이 실버 입자 사이에 존재하였고, 이로 인해 비스무스가 일부나마 응집된 상태로 존재하였다.

건조된 실버 페이스트 후막을 소결한 결과, 실버 입자 간에 물질이동이 일어나 치밀화가 진행되었는데, 400°C 이하의 소결온도에서는 형성된 액상의 양이 아주 미미한 관계로 주로 실버 입자 간에 고상반응이 일어났고, 이로 인해 약간의 입자 성장과 치밀화가 부분적으로 진행되었다. 본 연구에서 사용된 비스무스계 유리프릿의 경우 약 400°C부터 부분적으로 녹아 액상을 형성하였는데, 유리프릿의 입자크기에 따라 형성되는 액상의 양이 변화하였다.

가장 커다란 입자크기를 갖는 3.0GF 유리프릿을 첨가하여 400°C로 소결한 실버 페이스트 후막의 경우 (Fig. 18 (a)), 미세한 유리프릿 입자는 대부분 녹아 실버 입자 사이에 침투되어 잘 보이지 않았지만, 커다란 유리프릿 입자의 경우 그림에서 화살표로 표시된 부분에서와 같이 완전히 녹지 않은 상태로 실버 입

자 사이에 그대로 놓여 있었다. 반면에 작은 유리프릿 입자가 골고루 분산된 1.0GF 및 0.5GF 유리프릿을 첨가한 실버 페이스트 후막의 경우(Fig. 18 (b), (c)), 모든 유리프릿 입자가 녹아 실버 입자 사이에 침투되어 개별적으로 남아 있는 유리프릿 입자가 관찰되지 않았으며, 이에 따라 실버 후막의 밀도는 크게 증가하고, 반면에 기공의 양은 상대적으로 감소되었다. 일반적으로 모상에 대하여 용해도가 낮은 제 2상을 소결조제로 하여 액상소결을 행하는 경우, 초기 치밀화는 주로 액상이 형성되면서 일어나는 입자재배열에 의해 진행되는데, 이러한 입자 재배열에 의한 치밀화 효과는 액상이 모상의 입자 사이에 골고루 분산될수록 더욱 커지게 된다.⁵⁾

첨가된 유리프릿의 크기에 따라 500°C에서 소결한 후막의 미세구조를 Fig. 19에 나타내었다. 표면 기공이 다수 발견되지만 400°C 시편에 비하여 치밀도가 크게 증가하였고, 실버의 입자성장도 확연히 관찰되었다. 특히 작은 크기의 균질한 1.0GF, 0.5GF 유리프릿을 사용한 실버 후막의 경우 대부분의 실버 입자는 유리 액상으로 둘러싸인 상태로 존재하였으며, 액상소결에 의한 치밀화가 촉진되어 기공 크기 및 기공의 상대적인 양이 조대한 3.0GF 유리프릿을 사용한 시편보다 크게 감소하였다.

Fig. 20에는 400°C 및 500°C로 소결한 실버 후막의 단면 사진을 나타내었다. 전체적인 단면 사진을 살펴보면 사용된 유리프릿의 입자크기에 상관없이 400°C 소결시편의 경우 실버 입자들 사이에서 많은 기공들이 보이는 반면에, 500°C 소결시편의 경우 실버 입자 사이에 액상이 다량 침투하여 기공양이 많이 줄어들고, 치밀화는 크게 증가하였다. 이러한 미세구조 발달의 차이는 유리프릿이 녹아 형성된 액상의 양 및 유동성의 차이 때문에 나타나는 것으로 보이는데, 400°C 소결시편의 경우에는 형성된 유리 액상의 양이 비교적 적고, 액상의 점도가 높아 입자 간 침투가 어려워 입자재배열에 의한 치밀화가 낮게 나타나게 된다. 특히 큰 입자인 3.0GF 유리프릿을 사용하여 400°C에서 소결한 실버 후막에서는 후막이 기관으로부터 부분적인 박리가 관찰되었는데, 이는 유리프

릿의 큰 입자크기로 인하여 형성된 액상량이 적어 기판과 페이스트 간의 부착력이 낮을 뿐만 아니라 실버 입자 간의 부분적인 고상소결에 의해 후막이 전체적으로 수축하였기 때문인 것으로 보인다.

반면에 500°C에서 소결시편의 경우 유리프릿이 완전히 녹아 입자 재배열에 필요한 충분한 액상이 형성되었고, 형성된 유리 액상의 점도도 낮아지기 때문에 액상소결에 의한 치밀화 및 기판과의 밀착성이 크게 증가하였다. 또한 인쇄된 실버 후막의 두께는 소결온도가 증가하면서 전체적으로 감소하였는데, 입자크기가 작은 0.5GF 유리프릿을 사용한 후막에서 가장 많이 감소한 것으로 관찰되었다.

소결된 실버 후막에서의 표면 기공률 및 단면에서의 수축률을 Fig. 21에 나타내었다. 전체적으로 표면 기공률 (Fig. 21 (a))은 소결온도의 증가에 따라 급격히 감소하였는데, 첨가되는 유리프릿의 입자크기가 작아질수록 기공률은 더욱 감소하였다. Fig. 21 (b)에는 소결온도에 따른 후막 두께의 수축률을 나타내었는데, 소결온도가 증가함에 따라 수축률이 크게 증가하였으며, 유리프릿의 크기가 작을수록 수축은 더욱 많이 진행되었다. 특히 400°C와 500°C 사이에서 수축률이 크게 증가하였는데, 이러한 경향은 이 온도 범위에서 미립의 유리프릿이 대부분 액상을 형성하면서 입자간 재배열 등 액상소결에 의한 치밀화가 크게 증가하였기 때문인 것으로 보인다.

Fig. 22에는 소결온도 및 유리프릿의 크기에 따른 실버 후막의 전기적 저항을 나타내었다. 실버 후막의 전기적 저항은 소결온도가 증가할수록 저항이 급격히 감소하였는데, 이는 액상소결에 의해 소결밀도가 급격히 증가하기 때문이었다. 450°C 및 500°C에서 소결한 실버 후막의 경우, 첨가된 유리프릿의 크기가 감소함에 따라 전기저항이 감소하였는데, 이는 작은 입자크기의 유리프릿 첨가에 따른 소결밀도 및 실버 입자 간 연결도가 증가하였기 때문이었다.

결과적으로 본 연구에서 실험한 페이스트 중 가장 도전성이 좋은 실버 후막은 0.5GF 유리프릿을 첨가하여 500°C에서 소결한 페이스트였는데, 이 시편의

전기저항 값은 약 $4 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 이었다. 일반적으로 PDP의 address 전극이나 bus 전극에 사용하기 위하여 $5 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 이하의 저항 값이 요구되는데, 1.0GF 및 0.5GF 유리프릿 첨가하여 500°C 로 소결한 실버 페이스트 후막의 경우 이러한 값을 잘 만족하였다.

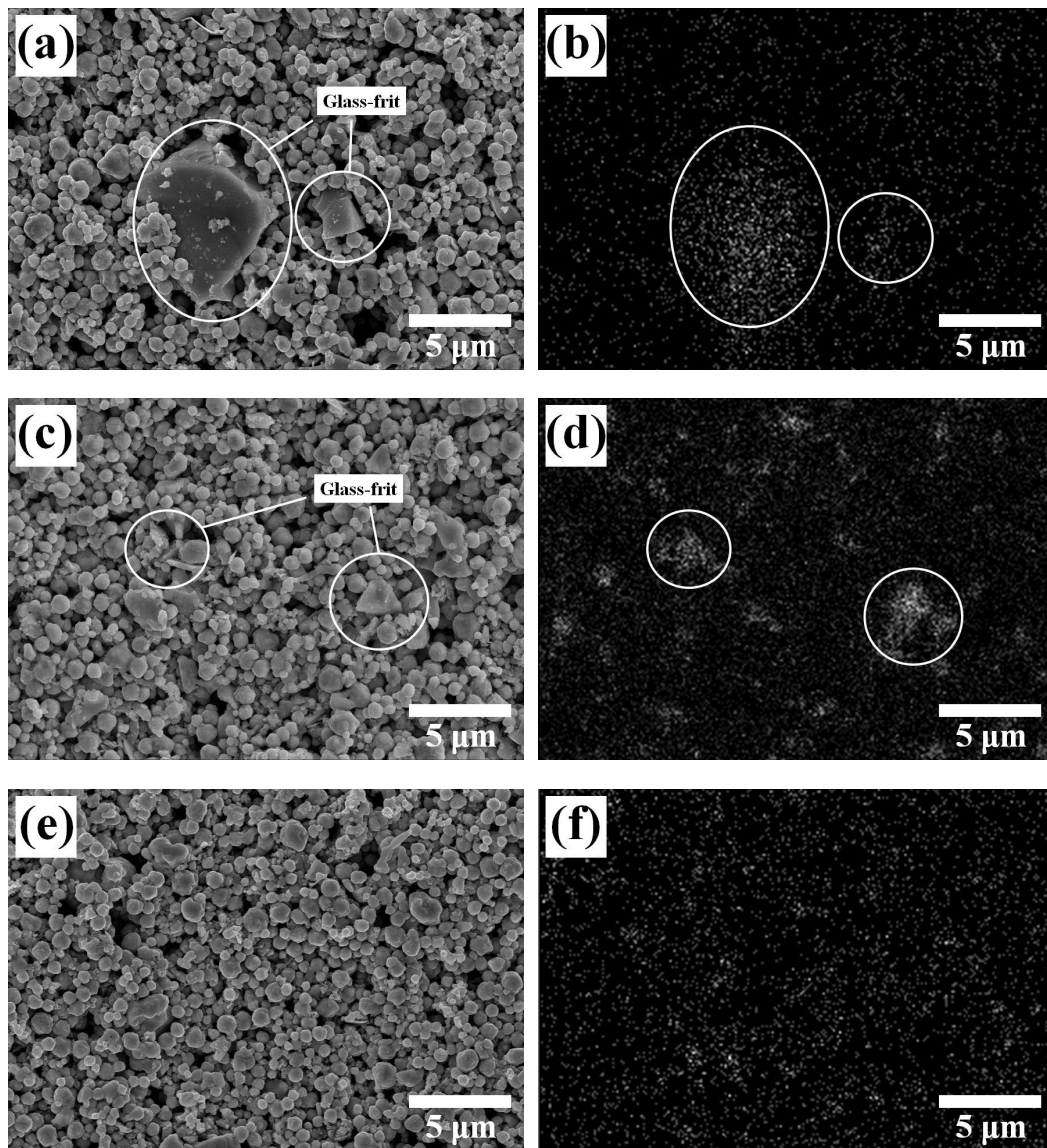


Fig. 17 Microstructure and EDS mapping on bismuth based-glass-frit in silver thick films dried at 120°C for 20 min.

; (a) and (b): 3.0GF, (c) and (d): 1.0GF, (e) and (f): 0.5GF.

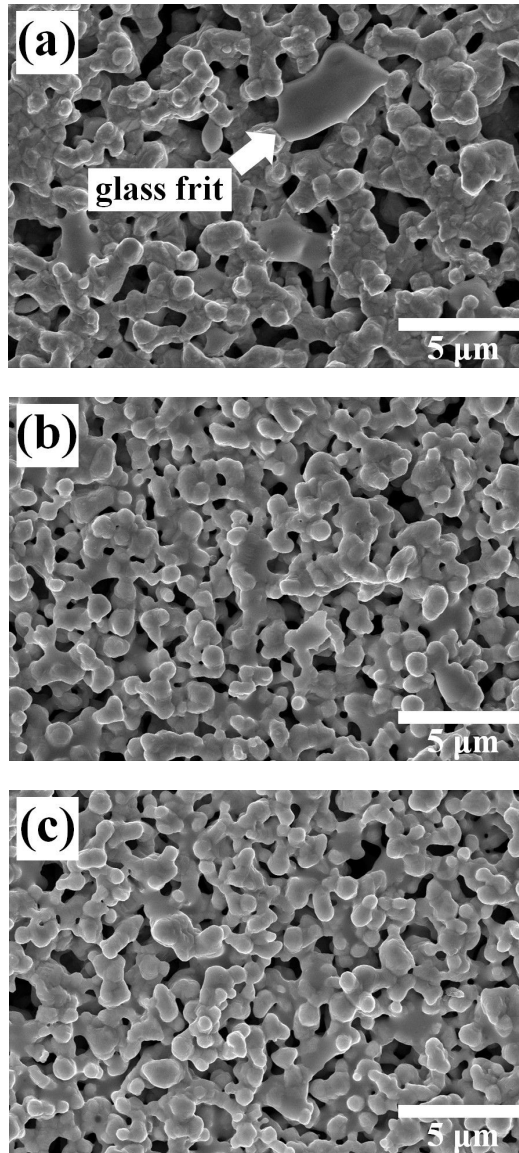


Fig. 18 Microstructure of silver thick films sintered at 400°C for 15 min.
; (a) 3.0GF, (b) 1.0GF, (c) 0.5GF.

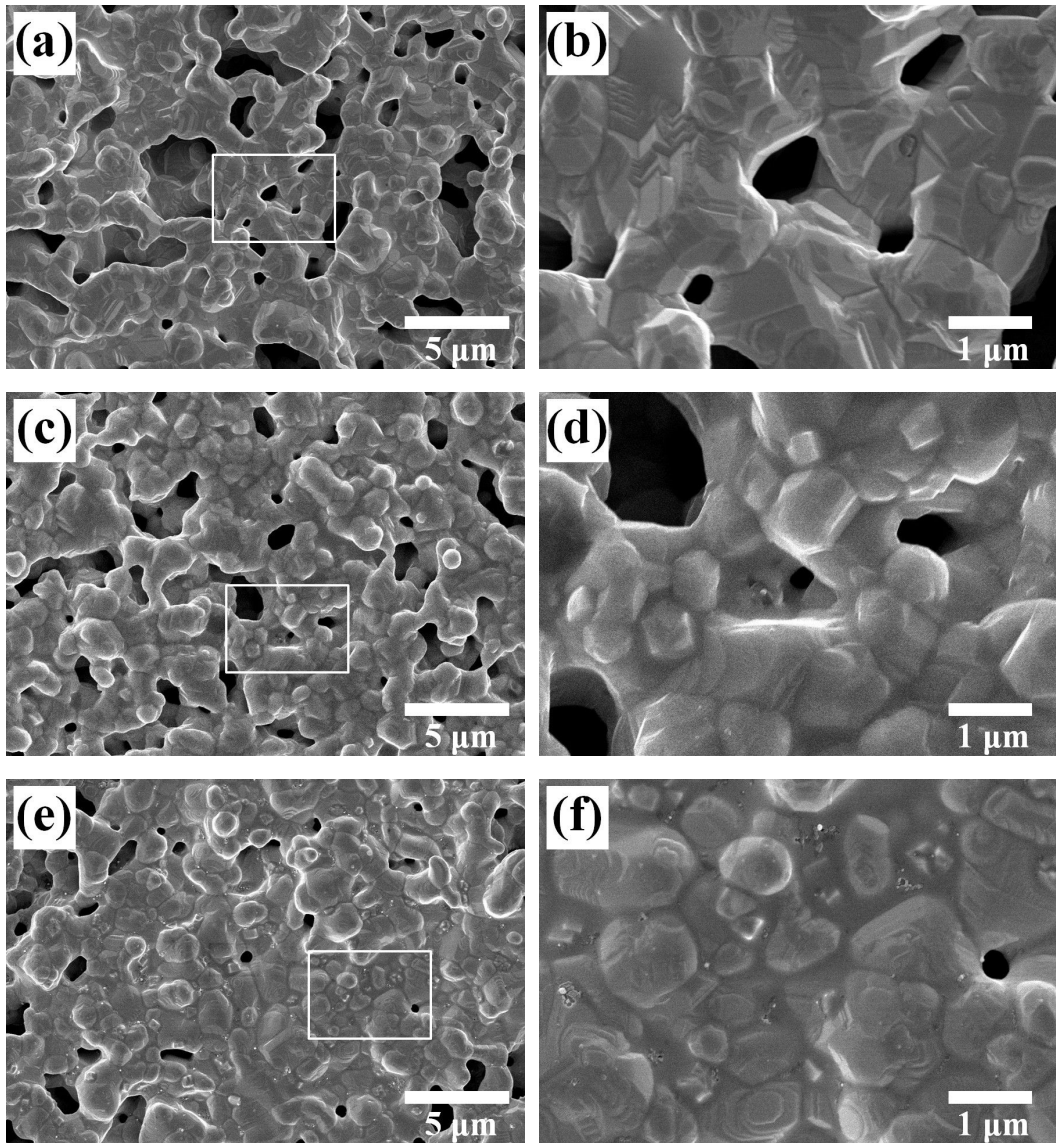


Fig. 19 Microstructure of silver thick films sintered at 500°C for 15 min.

; (a) and (b): 3.0GF, (c) and (d): 1.0GF, (e) and (f): 0.5GF.

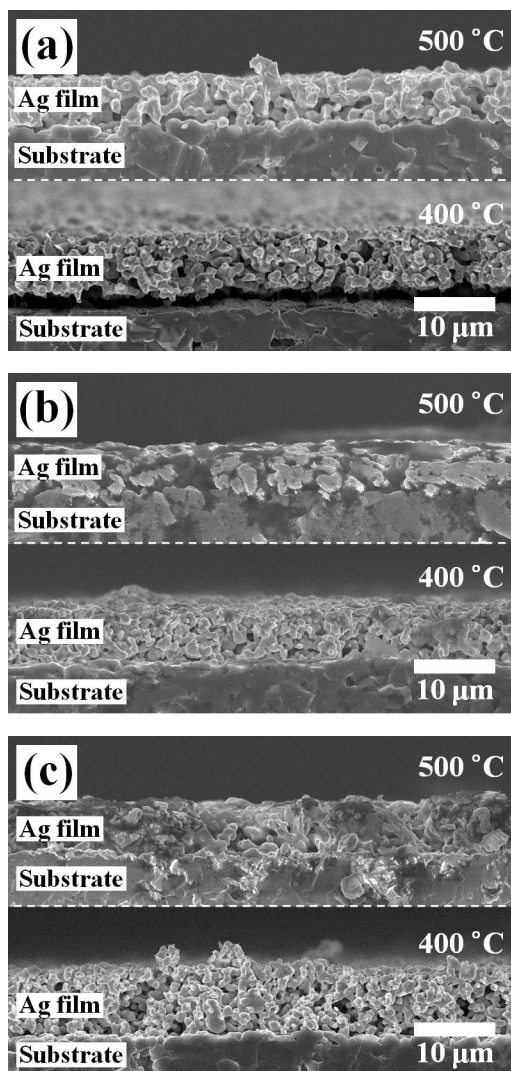


Fig. 20 Cross section of silver thick films sintered at 400 and 500°C for 15 min.
; (a) 3.0GF, (b) 1.0GF, (c) 0.5GF.

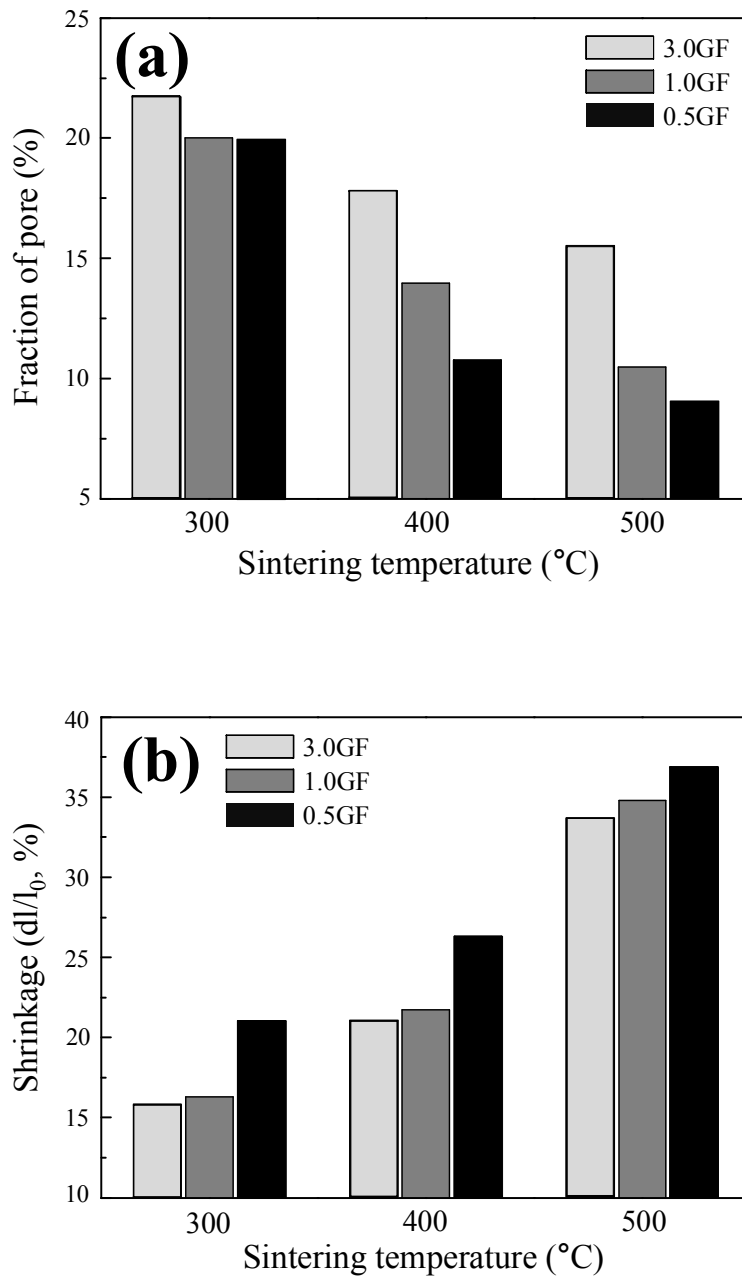


Fig. 21 Plots of the (a) fraction of surface pore and (b) shrinkage rate of silver thick films with sintering temperature.

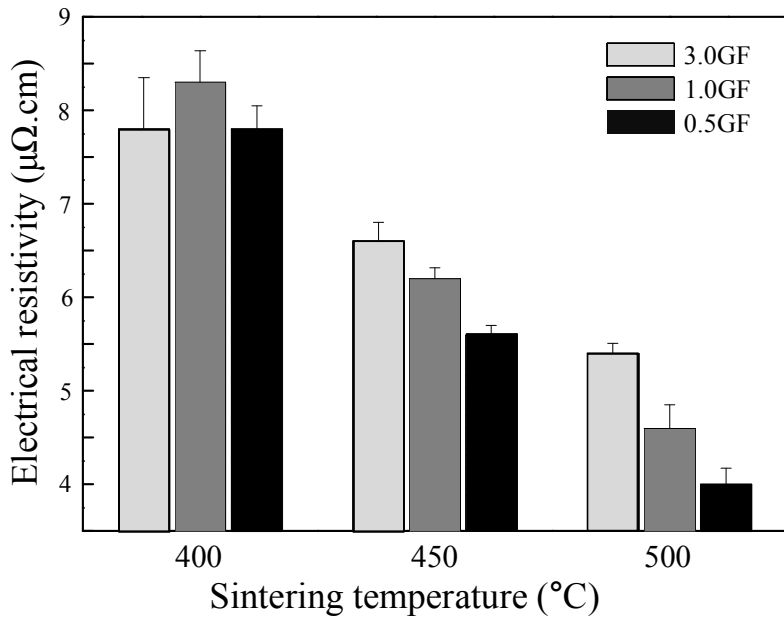


Fig. 22 Electrical resistivity of silver thick films as functions of glass-frit and sintering temperature.

제 4 절. 결 론

입자크기 및 균질도가 다른 비스무스계 유리프릿을 첨가한 페이스트를 사용하여 실버 후막을 제조한 다음, 후막의 미세구조 및 전기저항을 분석한 결과, 유리프릿의 입자크기 및 균질도가 소결 및 전기 특성에 커다란 영향을 나타내었다. 입자크기가 작고 균질도가 큰 유리프릿에서는 소결 시 유리 액상이 실버 입자 사이에 골고루 분산되어 생성되었으며, 이로 인하여 후막의 치밀도 및 실버 입자 간 연결도가 증가하였다. 이러한 후막에서는 도전성 페이스트에서 가장 중요한 전기저항이 크게 감소하였는데, 입자크기가 작은 균질한 비스무스계 유리프릿을 사용할 경우 500°C의 저온 소성에서도 전기저항 값이 4 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 이 하인 실버 전극의 제조가 가능하였다.

제 5 장. 종합 결론

도전성 실버 페이스트 제조에 있어서 실버 및 유리프릿의 입자 크기가 후막의 미세구조 및 전기저항에 미치는 영향에 대하여 고찰한 후, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 무연계 도전성 페이스트 제조에 있어서, 실버 입자 크기가 후막의 미세구조와 전기저항에 미치는 영향에 대하여 고찰한 결과, 입자 크기가 1.60 μm 에서 0.20 μm 로 감소하면서 후막의 치밀도가 증가하였고, 반면에 표면 기공의 크기는 감소하였다. 치밀도가 증가됨에 따라 연결도가 큰 실버 골격이 생성되면서 입자 접촉 면적이 증가하여 높은 전도도를 갖는 후막의 제조가 가능하였다. 특히, 0.20 μm 크기의 실버 금속 분말 filler로 사용하여 페이스트를 제조한 후 500°C로 소결하였을 때 가장 높은 밀도를 나타냈는데, 이러한 시편에서는 가장 낮은 저항 값 (2.5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$)이 관찰되었다.
2. 나노 크기의 0.05 μm 실버 입자를 사용하였을 경우, 큰 기공이 표면에 존재하였고, 이에 따라 치밀도는 크게 감소하였다. 이는 소결 초기, 나노 실버 입자들이 높은 표면 에너지에 의해 응집체를 형성하면서 불균질한 소결이 진행되었기 때문이었다. 결과적으로 나노 크기 실버 입자를 페이스트의 금속 분말 filler로 사용할 경우, 후막이 치밀하지 못한 미세구조를 나타내었고, 이에 따라 전도도가 크게 낮아짐을 알 수 있었다.
3. 1.60 및 0.20 μm 크기를 갖는 실버 입자를 사용하여 이중 분포형 혼합 분말을 filler로 사용한 무연계 실버 페이스트의 경우, 0.20 μm 크기 실버 입자가 1.6 μm 크기의 실버 입자 공극에 충전되어 성형밀도를 증가시켰으며, 이에 따라 소결된 실버 후막의 치밀도는 증가하였다. 1.6 μm 와 0.20 μm 의 실버 입자 혼합 비율이 약 70 : 30일 때, 충전밀도가 가장 높

았는데, 이러한 후막은 소결 후 높은 치밀도 및 전기 전도도를 나타내었다. 500°C로 소결한 후막의 경우 전기저항 값은 3.9 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 로 측정되었다.

4. 비스무스계 유리프릿의 입자 크기가 후막의 미세구조 및 전기저항에 미치는 영향을 분석한 결과, 입자 크기가 작고 균질도가 큰 유리프릿에서는 소결 시 유리 액상이 실버 입자 사이에 고르게 분산되었으며, 이로 인하여 후막의 치밀도 및 실버 입자 간 연결도가 증가하였고, 반면에 전기저항은 크게 감소하였다. 이에 따라 입자 크기가 작고 균질한 비스무스계 유리프릿을 사용하여 500°C로 소결한 실버 후막의 전기저항 값은 4 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 로 측정되었다.

참 고 문 헌

1. 손영배, 요업기술 12: 44, 1997.
2. “Thick Film Devices, Processes and Applications”, Published by BCC Research, 2004.
3. Y. S. Chung and H. G. Kim, IEEE Trans. Comp. Hybrids, Manuf. Technol., 11: 195, 1988.
4. S. B. Rane, T. Seth, G. J. Phatak, D. P. Amalnerkar, and B. K. Das, Mater. Lett., 57: 3096, 2003.
5. J. C. Lin, and C. Y. Wang, Mater. Chem. Phys., 45: 253, 1996.
6. R. H. Kalton. J. Am. Ceram. Soc. Inc., New York, 1979.
7. 손명모, 박회찬, 이현수, 강원호, 한국 재료 학회지, 1: 42, 1991.
8. S. Rane, V. Puri and D. Amalnerkar, J. Mater. Sci. Mater. Electron., 11: 667, 2000.
9. C. R. Chang, and J. H. Jean, J. Am. Ceram. Soc., 81: 2805, 1998.
10. G. H. Hwang, H. J. Jeon, and Y. S. Kim, J. Am. Ceram. Soc., 85: 2859, 2002.
11. M. S. Chang, B. J. Pae, Y. K. Lee, B. G. Ryu, and M. H. Park, J. Inform. Display 2: 39, 2001.
12. T. Takamori, “Solder glasses”, Academic Press. Inc., New York, 173, 1979.
13. K. M. Nair, Glass for electronic application 58, 1992.
14. E. S. Lim, B. S. Kim, J. H. Lee, and J. J. Kim, J. Non-Cryst. Solids, 352: 821, 2006.
15. S. H. Park, D. S. Seo and J. K. Lee, Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp., 313: 197, 2007.
16. R. M. German, Sintering Theory and Practice, p231. Jhon Wiley & Sons, Inc., Canada, 1996.
17. 유영철, 도전성 실버 나노 분말 및 Sol Paste에 관한 연구, 한양대학교 석사학위논문, 2008.

18. 한국생산기술연구원 산업기술시험평가연구소, “Chip varistor 용 Ag-Pd-Pt 계 내·외부 적극재 개발” 정보통신부, 1999.
19. 황성철, 전자부품용 Ag전극의 수명예측에 관한 연구, 한양대학교 석사학위 논문, 2004.
20. L. F. Miller, in Proceedings of 1968 Electronic Component Conference, IEEE, New York, 52-64, 1985.
21. L. F. Miller, Thick Film Technology and Chip Joining, Gordon and Breach, New York, 1972.
22. 손명모, 감직상, 박희찬, 이서우, 문종수, 요업학회지, 26: 829, 1989.
23. D. A. Uhimann, and N. J. Kvenidl, Glass science and technology, 2: 169, 1984.
24. 오영제, “무연계 투명유전체 재료개발 동향”, 월간 세라믹스 5: 65, 2006.
25. 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.
26. A. Calka. A. P. Radlinski, R. A. Shanks, and A. P. Pogany, J. Mater. Sci. Lett., 10: 734, 1991.
27. L. L. Ye and M. X. Quan, Nanostruct. Mater., 5: 2, 1995.
28. 안재평, 박종구, 세라미스트 5: 27, 2002.
29. I. M. Yakutik, G. P. shevchenko, G. A. Branitsky, V. V. Sviridov, Colloids and Surfaces A: Phy. Eng. Aspects, 00: 1, 2002
30. D. Van Hyning and C. Zukoski, Langmuir, 14: 70304, 1998.
31. T. Pal, T. Sau, and N. Jana, J. Colloi. and Inter. Sci., 202: 30, 1998.
32. Lu Ting and R. Gronskey, J. Mater. Res. 3: 1367, 1988.
33. H. Hahn and R. S. Averback, J. Appl, Phys., 67: 1113, 1990.
34. D. L. Van Hyning and C. F. Zukoski, Langmuir, 14: 7034, 1998.
35. L. M. Liz-Marzan and I. Lado-Tourino, Langmuir, 12: 3585, 1996.
36. K. S. Chou and C. -Y. Ren, Mater. Chem. Phys., 64: 241 - 246, 2000.
37. D. G. Duff and G. Baiker, Langmuir, 9: 2301, 1993.
38. D.N. Glavee, K.J. Klabunde, C.M. Sorensen and G.C. Hadjipanayis, Langmuir, 9(108): 162, 1993.

39. K. Esumi, T. Tano, K. Torigoe and K. Meguro, *Chem. Mater.*, 2: 564, 1990.
40. C. Petit, P. Lixon and M.P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, 97: 12974, 1993.
41. J. P. Wilcoxon, R.L. Williamson and R. Baughman, *J. Chem. Phys.*, 98: 9933, 1993.
42. H. Ohde, F. Hunt and C.M. Wai, *Chem. Mater.* 13: 4130, 2001.
43. Y. P. Sun, P. Atorngitjawat and M. J. Meziani, *Langmuir*, 17: 5707, 2001.
44. A. Filankembo, P. André, I. Lisiecki, C. Prtir, T. Gulik-Krzywicki, B. W. Ninham and M. P. Pileni, *Colloids and Surface A*, 174: 221, 2000.
45. A. Taleb, C. Petit and M.P. Pileni, *Chem. Mater.*, 9: 950, 1997.
46. S. Tamura, K. Takeuchi, G. Mao, R. Csencsits, L. Fan, T. Otomo and M. Saboung, *J. Electroanalytical Chemistry*, 559: 103-109, 2003.
47. Y. Zhu, Y. Qian, M. Zhang and Z. Chen, *Mater. Lett.* 17: 314-318, 1993.
48. H. S. Zhou, T. Wada, H. Sasabe and H. Komiyama, *Appl. Phys. Lett.*, 68: 1288-1290, 1996.
49. A. Henglein, *J. Phys. Chem.*, 97: 5457, 1993.
50. A. Henglein, *Langmuir*, 17: 2329, 2001.
51. A. Henglein, *Chem. Mater.*, 10: 444, 1998.
52. D. Wakuda, M. Hatamura and K. Suganuma, *Chem. Phys. Lett.*, 441: 305, 2007.
53. K. J. Park, D. S. Seo and J. K. Lee, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 314: 351, 2007.
54. W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. T. Uhlmann, in *Handbook of General Remarks on Ceramics*, 1: 64, 1975.
55. C. S. Lee, J. R. Yoo, K. W. Jung and S. C. Choi, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 37: 628, 2001).

부 록. 무기결합재를 활용한 패각 분말 코팅 콘크리트 제조

제 1 절. 서 론

최근 CO₂ 방출로 인한 지구 온난화 및 이에 대한 해결책은 국제적인 환경 문제로 대두되고 있다. 특히, 대부분의 건설과 토목 현장에서 사용되는 포틀랜드 시멘트의 경우, 제조 과정에서 발생하는 CO₂ 양이 해마다 증가되는 추세이다. 시멘트 제조 시, 1 kg 당 약 950 g의 CO₂ 가스를 방출하는데 이는 전세계 온실가스 배출량의 약 7 %를 차지하는 것으로 알려져 있다.¹⁻³⁾ 이에 따라 시멘트 제조 시 발생하는 CO₂ 가스를 감소시키기 위하여 시멘트 대체 소재인 친환경 무기결합재에 대하여 많은 연구자들이 관심을 기울이고 있다.

그 중에서도 산업 폐기물인 플라이 애시, 슬래그 등을 이용한 무기결합재에 대하여 많은 연구가 진행되고 있는데, 이를 지오폴리머 (geopolymer)라 부른다. 지오폴리머를 활용한 친환경 무기결합재는 폐 생산물을 재활용하는데 그치지 않고 환경적으로 안전한 토목 건축 자재용 콘크리트 개발 시, 제조 원료로 사용할 수 있기 때문에 환경과 자원 활용 측면에서 의미가 매우 크다.

무기결합재로 활용되는 지오폴리머는 Al-Si 미네랄이 함유된 분말을 강알칼리 조건에서 혼합하여 반응시킨 것으로, 알칼리성 알루미늄 실리케이트의 일종이다. 구조는 3차원 망목구조를 가지고 있는 제올라이트와 유사하며, 비정질상을 포함하고 있다. 지오폴리머의 장점으로는 우수한 내열성, 단열성, 내산성, 동결융해 저항성, 부식이나 풍화저항성, 저수축성이 있다. 또한, 치밀성이 높고 수밀성이 있으며, 접착성이 우수하고 빠른 시간에 응결이 가능하다.

알칼리 활성화제로는 NaOH 또는 KOH가 주로 사용되는데, 단순히 SiO₂-Al₂O₃와 활성화제와의 조합만으로는 기존 시멘트를 대체할 정도의 물성이

나오지 않기 때문이다.^{4,5)}

굴이나 조개 껍데기로 이루어진 패각은 약 95 % 정도의 CaCO_3 를 함유한 고칼슘계 부산물로서, 화학조성 측면에서 부가가치가 매우 높은 폐기물이다. 그러나 일부 패각은 종패 부착용으로 이용되거나 비료로 가공 처리되고, 나머지는 대부분 해안에 야적되어 방치되고 있다. 이로 인하여 연안이 오염되거나 자연경관이 훼손될 뿐만 아니라 위생상의 불결 등 환경문제를 야기시키고 있다²⁾. 자연계에서 추출된 패각은 석회석과 거의 동일한 조성을 갖으면서 얇은 막으로 여러 겹 둘러싸인 다공질체인데, 표면이 불규칙하면서 비표면적이 커 오염물질에 대한 흡착 효율이 높고 수중에서의 유기물이나 각종 부산물의 생성을 촉진시키는 물질로 기대되고 있다.^{6,7)}

본 연구에서는 자원 재활용 측면과 환경오염 방지를 목적으로 산업 폐기물인 플라이 애시를 이용하여 무기 결합체인 지오폴리머를 제조하였고, 이를 패각과 결합시키는 부착 결합재로 활용하고자 한다. 또한, 패각의 크기 변화에 따라 부착경화 (geopolymerization) 반응 특성과 시멘트와의 접착 특성을 비교 관찰하여 각종 인공어초나 생태 블록에 대한 활용 가능성을 모색하고자 한다.

제 2 절. 실험 방법

지오폴리머를 제조하기 위한 출발원료로 경남지방의 화력발전소인 KOREA SOUTHERN POWDER로부터 추출된 플라이 애시를 이용하였으며, 알칼리 활성화제는 12 M의 KOH 수용액에 Na_2SiO_3 를 첨가하여 제조하였다. 제조된 알칼리 활성화제를 100 g의 플라이 애시 분말에 첨가하여 10 분간 혼합하여 슬러리를 제조한 후, 합성된 슬러리를 미리 준비한 일반 콘크리트 표면에 코팅하였다.

패각은 흐르는 물에 세척하여 유기물을 제거한 다음, 크리셔로 분쇄하여 여러 가지 크기의 패각 분말을 제조하였다. 코팅된 지오폴리머 표면에 입도분포가 각각 5-50 μm (이하 S-shell이라 칭함), 100-300 μm (이하 M-shell이라 칭함) 그리고 1-5 mm (이하 L-shell이라 칭함)인 패각 분말을 압착하여 부착하였다. 제조된 시편을 건조기에 넣고 80°C에서 3일간 양생한 후, 미세구조 및 부착강도를 비교 분석하였다. 지오폴리머와 패각의 상분석은 XRD 회절분석을 이용하였고, 미세구조는 주사전자현미경 (FE-SEM with EDS)을 사용하여 관찰하였다. 무기결합재를 활용한 패각 분말 코팅 콘크리트의 제조공정을 Fig. 1에 나타내었다.

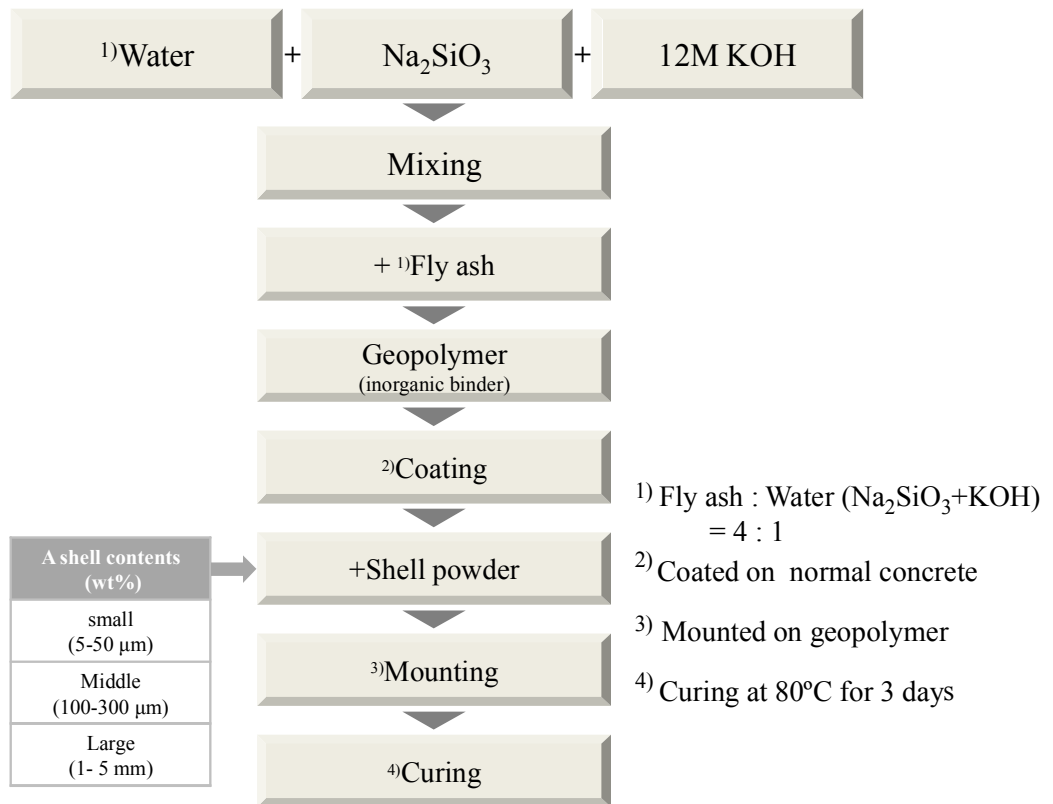


Fig. 1 Flow chart for the preparation of shell powder-coated concrete.

제 3 절. 결과 및 고찰

지오폐리머 제조용 출발 물질인 플라이 애시의 상분석 결과와 형상을 Fig. 2에 나타내었다. 플라이 애시는 주로 quartz (SiO_2)와 mullite ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$)로 구성되어 있으며, 일부 비정질상도 관찰되었다 (Fig. 2 (a)). 플라이 애시의 형상은 원형의 중공체 형태와 약한 응집으로 이루어진 불규칙적인 형태의 분말로 관찰되었으며, 1-150 μm 의 입도 분포를 나타내었다 (Fig. 2 (b)). 주요 성분으로는 52.7vol%- SiO_2 , 25.9vol%- Fe_2O_3 , 13.8vol%- Al_2O_3 , 그리고 7.5vol%- CaO 로 분석되었다 (Fig. 2 (c)).

제조된 지오폐리머의 미세구조와 조성을 FE-SEM과 EDS로 분석하여 Fig. 3에 나타내었다. 플라이 애시의 알칼리 활성화제인 KOH와 Na_2SiO_3 에 의해 수화반응이 일어나고 이로 인하여 무기결합체인 지오폐리머가 형성되었음을 확인할 수 있었다. 하지만 일부 플라이 애시에서 수화반응이 제대로 이루어지지 않아 중공체 형태의 입자가 그대로 잔존하였다. 이때 지오폐리머의 성분은 64.9%- SiO_2 , 16.0%- Al_2O_3 그리고 5.5%- CaO 로 관찰되었고, 첨가된 활성화제에 의해 9.6%- K_2O , 3.8%- Na_2O 가 추가적으로 관찰되었다.

Fig. 4와 5에는 패각 분말의 XRD 패턴과 입자 크기에 따른 형상을 나타내었다. 패각은 CaCO_3 를 주성분으로 하는 aragonite로 구성되어 있었고 (Fig. 4), 입자 크기에 따라 입도분포가 5-50 μm (Fig. 5 (a)), 100-300 μm (Fig. 5 (b)) 그리고 1-5 mm (Fig. 5 (c))인 패각분말이 관찰되었다. 또한, 이러한 패각은 얇은 막으로 여러 겹 둘러쌓인 다공질체로 표면이 불규칙한 구조를 보였다(Fig. 5 (d)).

무기 결합체인 지오폐리머를 이용하여 일반 콘크리트 표면에 패각을 부착할 수 있었는데, 입자 크기에 따라 패각이 지오폐리머 표면에 부착되어 있는 상태를 Fig. 6에 나타내었다. 크기가 가장 작은 S-shell (Fig. 6 (a), (b))을 사용한 코팅의 경우, 분산성이 낮은 패각 입자들이 응집되면서 지오폐리머 표면

내부로 파묻히지 못하고 표면에만 부착되어 있었다. 이러한 부착 특성은 L-shell (Fig. 6 (e), (f))을 사용한 코팅과 확연히 구분되었는데 L-shell을 사용한 코팅 경우에는 패각이 지오폐리머 내부에 견고하게 부착되면서 안정하게 유지되는 것이 관찰되었다.

지오폐리머와 패각의 부착특성을 자세히 확인하기 위하여 각각 시편의 단면을 연마하여 관찰한 미세구조를 Fig. 7에 나타내었는데, 지오폐리머와 패각의 경계면을 화살표로 표시하였다. 앞에서 설명한 것처럼 패각의 입자 크기가 증가할수록 지오폐리머와의 접촉상태는 더욱 견고하게 이루어져 있었다. 특히, 입자 크기가 가장 큰 L-shell의 경우 (Fig. 7 (c))는 패각 코팅 시, 상대적으로 높은 중량에 의해 슬러리 상태인 지오폐리머 내부에 묻히면서 안정된 상태로 존재하였다. 반면 입자 크기가 가장 작은 S-shell의 경우에는 (Fig. 7 (a), (b))는 미세한 패각 분말의 낮은 분산성으로 인하여 약간 응집된 형태로 존재하였으며, 패각 분말이 지오폐리머 내부에 묻히지 못하고 시멘트 표면에만 부착되어 있었다.

Fig. 8은 콘크리트와 지오폐리머 간의 접촉상태를 나타낸 미세구조이다. 접착력이 우수한 지오폐리머는 시멘트 표면에 견고하게 부착되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 콘크리트보다 상대적으로 다공질인 지오폐리머를 친환경 바인더로 사용할 경우, 기공 사이에 각종 유기물 형성을 촉진 시킬 것으로 사료되며, 패각을 코팅함으로써 이러한 특징을 더욱 더 부각시킬 것으로 판단된다.

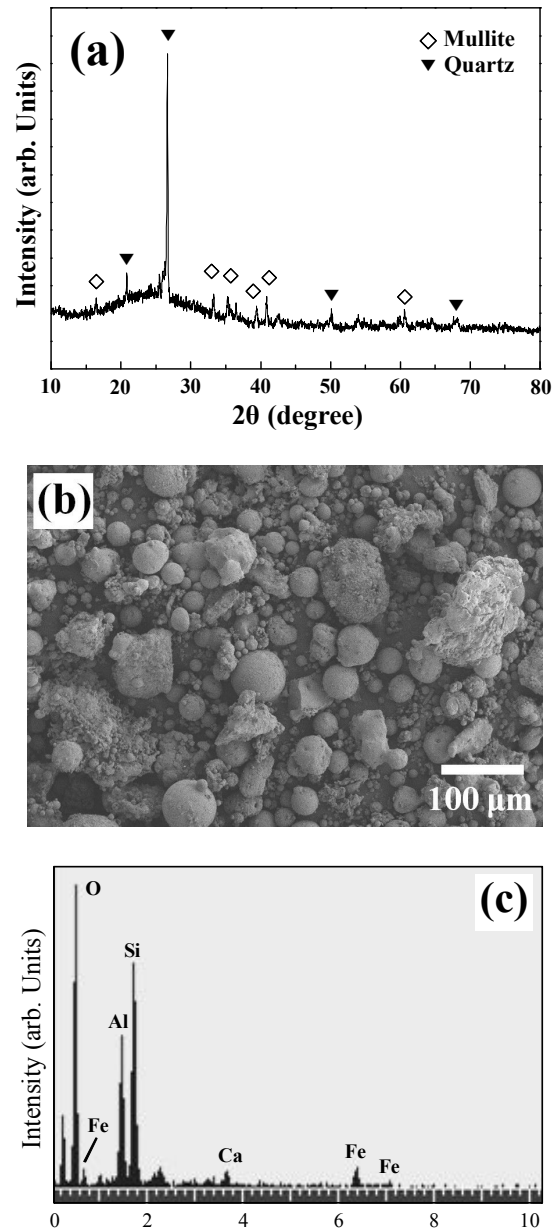


Fig. 2 (a) Phase, (b) microstructure and (c) EDS analysis of fly ash powder.

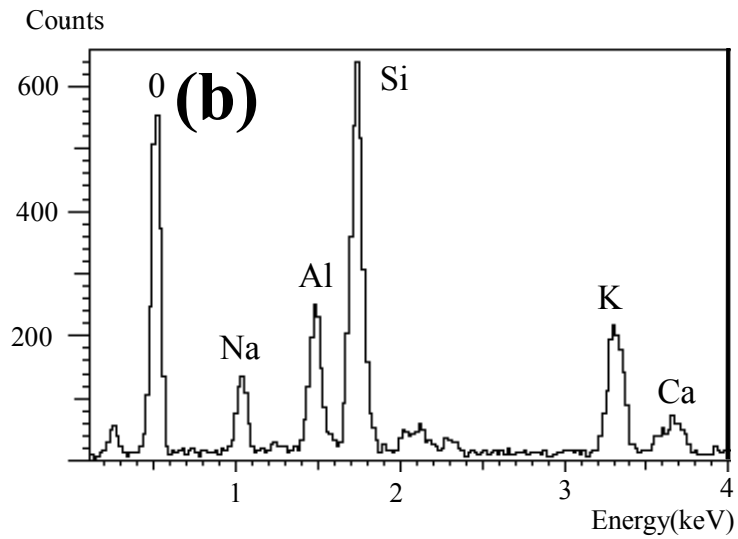
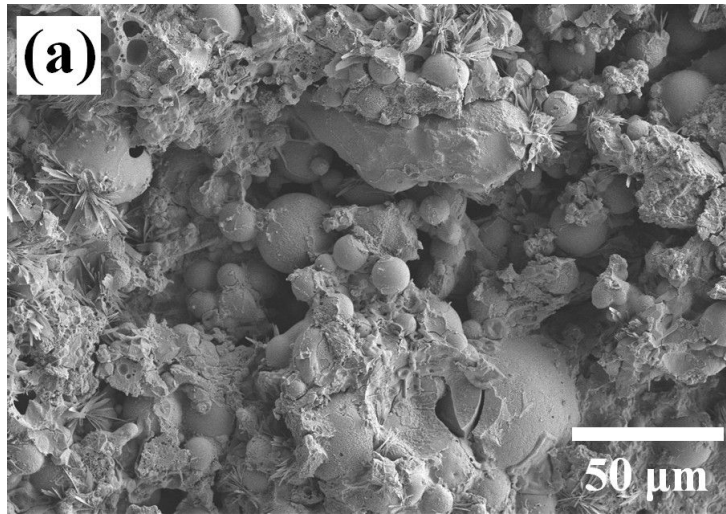


Fig. 3 (a) Microstructure and (b) EDS analysis of geopolymer.

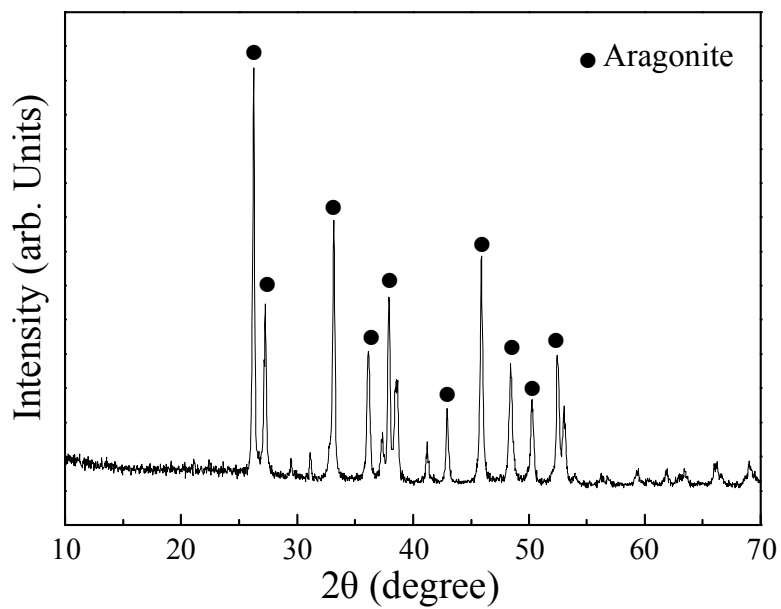


Fig. 4 Phase analysis of shell powder.

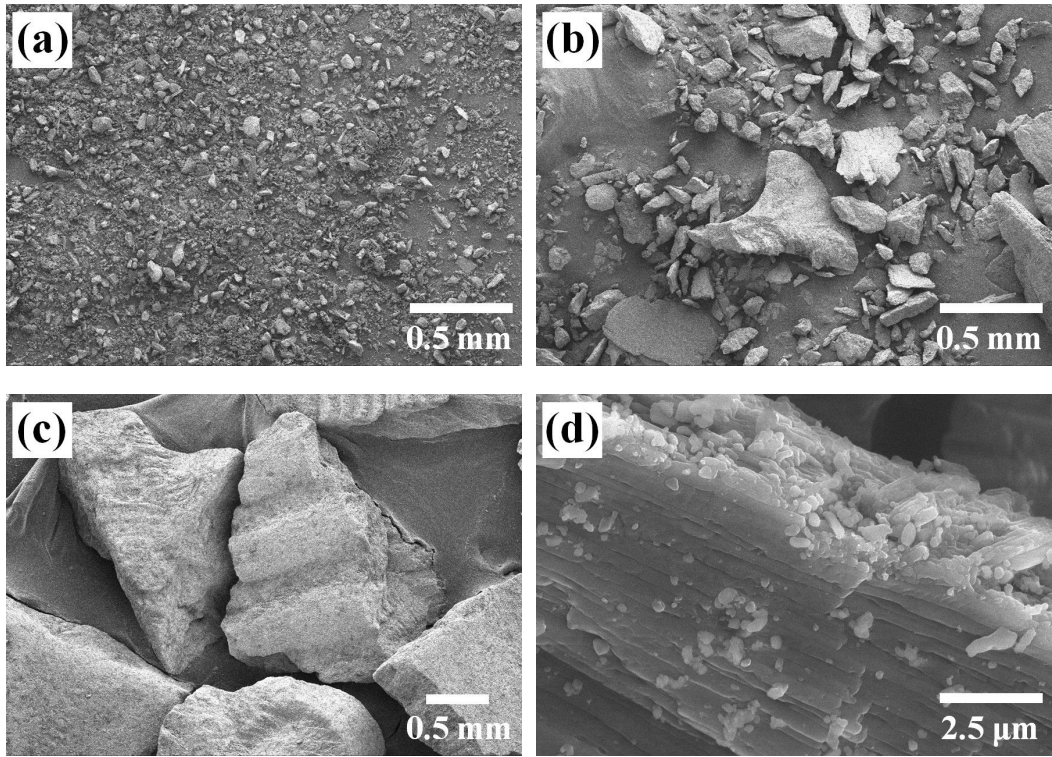


Fig. 5 Microstructures of shell powder

; (a) S-shell, (b) M-shell, (c) L-shell and (d) high magnification image.

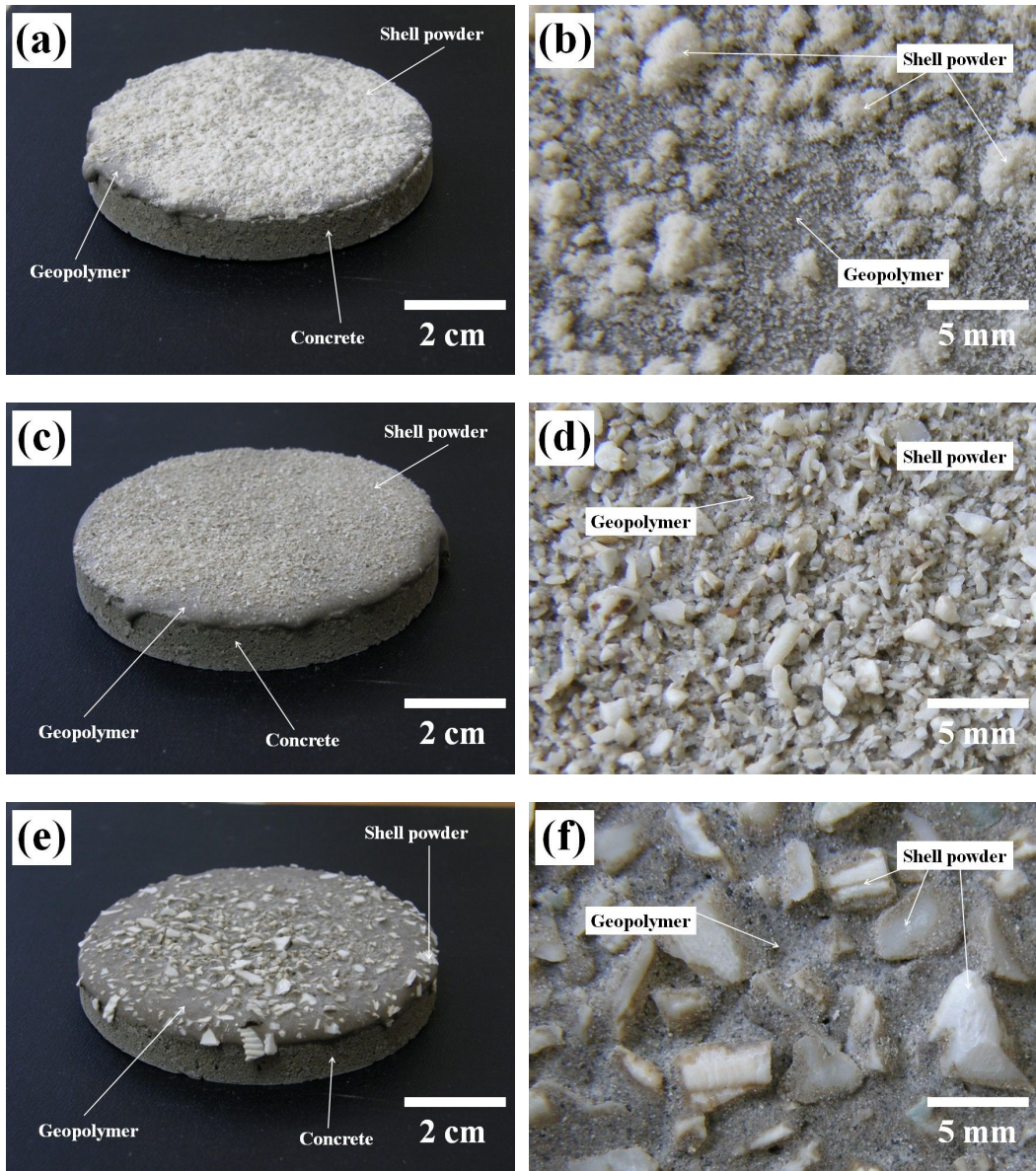


Fig. 6 Various shell powder-coated concrete

; (a) and (b): S-shell, (c) and (d): M-shell, (e) and (f): L-shell.

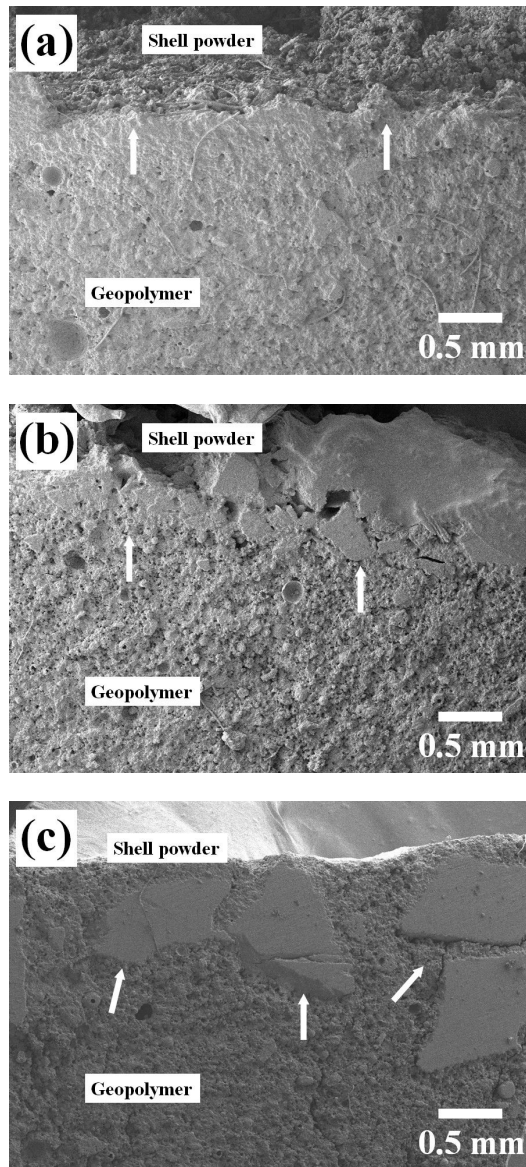


Fig. 7 Cross-sectional microstructure of shell powder-coated concrete using
(a) S-shell, (b) M-shell, (c) L-shell.

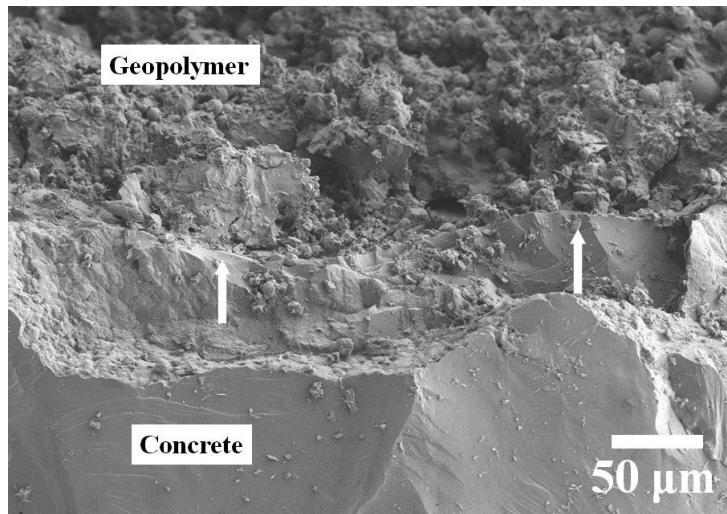


Fig. 8 Adhesive morphology between geopolymer and concrete.

제 4 절. 결 론

본 연구에서는 플라이 애시를 기반으로 하는 무기 결합재인 지오폴리머를 제조하고, 이를 이용하여 패각 분말을 일반 콘크리트 표면에 코팅한 다음, 패각 크기 변화가 시멘트와의 부착 특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

제조된 지오폴리머 성분은 64.9vol%-SiO₂, 16.0vol%-Al₂O₃, 9.6vol%-K₂O, 5.5vol%-CaO 그리고 3.8vol%-Na₂O로 구성되어 있었으며, Si : Al의 조성비가 약 2:1로 확인되었다. 부착에 이용된 패각은 CaCO₃가 주성분인 aragonite상이었으며, 얇은 막이 적층된 층상 구조를 나타내었다. 패각분말은 분쇄조건에 따라 각각 5-50 μm, 100-300 μm 그리고 1-5 mm의 입도 분포를 보였다.

패각 입자 크기가 증가할수록 고르게 분산되어 부착되었으며, 상대적으로 높은 중량에 의해 지오폴리머 내부로 묻히면서 안정된 상태로 유지되었다. 이러한 결과로부터 인공 어초나 생태 블록에 결합재를 이용하여 패각이나 각종 친환경 무기물 부착 시, 크기가 큰 패각이 양호할 것으로 사료되었다. 본 연구를 통하여 지오폴리머의 접착력을 이용하여 패각 등 친환경 무기물의 시멘트 표면 부착이 가능한 것으로 판단되었다.

참 고 문 헌

1. P. K. Metha, "In cement, fly ash emerges as a cure to limit greenhouse gases", ENR., 13, 1998.
2. R. McCaffrey, Environmental Special Issue, 15-19, 2002.
3. J. Davidovits, Proceeding of V. Mohan Malhotra Symposium, 383, 1994.
4. J. W. Wang and T. W. Cheng, Proceeding of the 7th international Symposium on East Asian Resources Recycling Technology, 263, 2003.
5. K. Ikeda and Y. Nakamura, J. Kor. Chem. Soc., 6(2): 120, 2000.
6. B. P. Guilbeau, F. P. Harry, R. P. Gambrell, F. C. Knopf and K. M. Dooley, Ecol. Eng., 20: 309, 2003.
7. Y. H. Kim, P. K. Chang, Y. M. Lim, J. Korea Solid Waste Engineering Society, 14(7): 623, 1977.

