

시효처리된 연료전지 집전판용 Matte 주석도금 동판의 고온열화 거동과 비저항변화

논문
58-8-15

Degradation Behavior and Resistivity Changes After Thermal Aging of Matte Tin-Plated Copper Sheet for Current Collector in Fuel Cell

김주한* · 김재훈* · 구경완** · 김영범*** · 정귀성*** · 고행진*** · 한상욱†
(Ju-Han Kim · Jae-Hun Kim · Kyung-Wan Koo · Young-Bum Keum · Kwi-Seong Jeong ·
Haeng-Jin Ko · Sang-Ok Han)

Abstract - Resistivity changes and intermetallic growth after thermal aging of Matte tin-plated copper sheet for current collector in fuel cell were investigated to survey the diffusion of Cu into Sn in interface and surface. The results show that the intermetallic growth and resistivity depended on thermal aging temperature and dwell time. In Sn plate on a Cu substrate, $Cu_6Sn_5(\mu)$ and $Cu_3Sn(\epsilon)$ intermetallics layer were formed at plate/substrate interface. $Cu_6Sn_5(\mu)$ intermetallics layer gradually changed $Cu_3Sn(\epsilon)$. Moreover Cu get through Sn layer and it was diffused in the surface at 200°C. On the other hand, only $Cu_3Sn(\epsilon)$ intermetallics layer were formed at plate/substrate interface at 300°C. Consequently, the intermetallics formation, thermal condition and oxidation of surface, causes increase in the resistivity of Tin-plated copper sheet.

Key Words : Current Collector, Tin-plate, Thermal Aging, Intermetallic, Resistivity

1. 서 론

단위전지(Unit Cell)들의 집합체인 스택(Stack)을 체결하기 위한 부재(部材)인 엔드플레이트(Endplate)에 결합되어, 스택 말단의 분리판(Separator)과 전기적으로 접촉하고 있는 집전판(Current Collector)은 단위전지에서 전기화학적 반응으로 생산된 전류를 집전하여 각종 부하로 공급하기 위한 전기 접점으로서의 역할을 수행하고 있는 중요한 구성요소이다. 그러므로 집전판은 모든 형태의 전기 접점재료에서 공통적으로 요구되는 특성인 낮은 비저항과 접촉저항을 가져야 하며, 접점의 접촉 저항은 접점재료의 전기저항과 기계적 특성, 접점 표면의 거칠기와 산화피막, 접점 사이에 작용하는 압력 등에 의해 결정된다. 또한 접점재료는 대기 혹은 용액 중에 노출됨에 따라 금속 부식이 발생하게 되어 접촉저항이 증가하므로 접점 모재료의 부식으로부터 보호하기 위해 도금과 같은 표면처리 공정을 거치게 되는데, 이러한 도금처리는 이중금속 계면을 형성하게 되므로 고온에 노출되면 접점의 모재료와 도금재료의 계면에 금속간화합물이 성장하게 된다.

금속간화합물은 이중금속이 계면에서 확산에 의해 성분금

속 본래의 결정구조를 버리고 전혀 새로운 형태의 결정구조를 갖는 금속과 세라믹의 중간형태의 합금으로 고강도, 고융점, 고온내산화성과 같은 성질이 향상[1][2]되는 반면, 특정 방향으로 강한 결합을 함에 따라 취성(脆性)이 증가[3][4]하고, 강한 원자간 결합으로 인해 성분금속들에 비해 자유전자가 감소하여 일반적으로 전기저항이 큰 경향을 띄고 있다. 일반적으로 금속도금은 하지금속과 도금층 계면의 결합상태 및 기계적 강도를 향상시키기 위해 리플로우 처리를 통해 도금응력을 완화시키고 비교적 접촉저항이 증가하지 않는 범위에서 적절하게 금속간화합물을 형성시키기도 한다. 하지만 금속간화합물의 성장이 지나치게 되면 접촉저항 및 비저항이 증가할 뿐만 아니라 금속간화합물의 취성에 의해 계면에서 균열이 발생하여 접점재료의 전기적, 기계적 특성이 저하될 수 있다.[5]

한편 차량용 연료전지와 같이 차량 후드 내의 협소하고 밀폐된 환경 하에서 대전류를 집전하게 되는 집전판은 분리판과의 접촉저항 및 집전판을 구성하는 접점재료의 비저항과 부하전류에 의한 줄열, 연료전지의 전기화학적 반응열, 연료전지 차량용 전동기의 발열 등으로 인해 성분금속이 고온에 노출되므로 지속적으로 금속간화합물을 성장시킬 수 있다. 또한 차량용 연료전지의 대량생산을 위해 사출성형 방식의 엔드플레이트를 적용할 경우, 집전판이 성형조건에 따라 고온의 금형과 용융수지에 직접적으로 접촉하여 일정 시간 동안 노출될 수 있으므로 다양한 고온환경 하에서 금속도금층의 고온열화 및 도금층 손상에 따른 하지금속의 부식, 금속간화합물의 성장 등으로 인한 전기적 특성 저하 등이 발생할 수 있다.

따라서 본 논문에서는 비교적 접촉저항 특성이 우수한 도금재료인 Sn과 금속성 도체로서 가장 폭넓게 사용되는 Cu

* 정 회 원 : 충남대 전기공학과 박사과정
** 정 회 원 : 호서대 국방과학기술학과 부교수 · 공박
*** 비 회 원 : 현대-기아자동차 환경기술연구소
연료전지개발1팀 선임연구원
† 교신저자, 펠로우회원 : 충남대 전기공학과 교수 · 공박
E-mail : sohan@cnu.ac.kr
접수일자 : 2009년 7월 7일
최종완료 : 2009년 7월 23일

를 하지금속으로 하여 제작한 판형 접점재료를 집진판으로 활용할 경우, 열적 스트레스에 따른 Cu의 확산기동 및 50~60℃ 이상의 조건에서 Cu/Sn 계면 상에 형성되는 Sn-rich Cu₆Sn₅(η-phase)와 Cu-rich Cu₃Sn(ε-phase) 금속간화합물로 인한 고온열화 현상이 접점재료의 비저항에 미치는 영향을 평가함으로써 엔드플레이트 생산공정 및 집진판 도금재료 선정에 필요한 기초 자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료제작

본 연구를 위해 사용된 시료는 그림 1과 같이 터프피치동(TPC: Tough Pitch Copper)에 Sn을 전기도금하여 얻어지는 Matte한 표면의관상태를 가지는 Matte-Tin 도금 동판으로써 하지금속으로 50mm × 50mm × 1mm 터프피치동에 2μm 두께의 Sn 도금층을 가지도록 제작하였다. 시효처리(isothermal aging) 조건은 고내열성 고분자수지의 사출성형시 금형온도가 약 200℃, 용융수지의 온도가 약 300~400℃이므로 이를 모의하기 위해 제작된 시료를 진공건조오븐을 사용하여 각각 200, 300℃의 온도에 노출시켰으며 시효시간은 성형시간보다 가혹한 조건을 가하기 위해 각각 20, 40, 60분 동안 열처리시킨 후 대기 중에서 자연냉각 하였다.

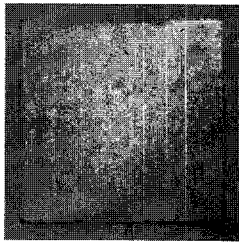


그림 1 Matte 주석도금 동판 시료
Fig. 1 Matte tin-plated copper sheet

2.2 미세조직 관찰 및 성분분석

시효처리된 시료의 파단면 및 표면의 미세조직 변화와 Sn 도금층과 하지금속인 Cu의 경계면에서의 Cu-Sn 금속간화합물의 성장을 관찰하기 위해 장방출주사현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, JEOL JSM-7000F)를 사용하였으며, 후방 산란 전자를 이용한 성분별 이미지 관찰을 위해 BED(Backscattered Electron Detector)와 시료의 정성, 정량 분석을 위해 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 활용하였다. 또한 파단면의 금속간화합물 관찰을 위한 시료의 전처리는 일반적인 시편연마기로 가공할 경우 연성을 가지는 금속 특성상 2μm 두께의 Sn 도금층 뿐만 아니라 도금층과 하지층의 계면이 손상되어 경계면 관찰이 불가능하므로 CP(Cross Section Polisher, JEOL SM-09010)를 사용하였다.

2.3 미세조직 관찰 및 성분분석

시효처리에 따른 matte 주석도금 동판의 비저항 변화를 측정하기 위해 한국표준과학연구원(KRISS)에서 제작한 판형도체 비저항 측정용 Van der Pauw Test Fixture와 표준급 저저항 측정 장치(Burster, Resistomat 2304)를 활용하였다. 한편 금속의 비저항은 온도에 민감하므로 Test Fixture 내부를 항상 20℃로 유지할 수 있도록 구성하여 내부온도와 시료온도가 20℃로 수렴하였을 때 측정을 진행하였다. 비저항 측정을 위한 시험전극의 구성은 아래 그림 2와 같이 Text Fixture 중앙에 시료를 위치하고 시료의 네 모서리에 동일한 압력으로 시험전극을 접촉하도록 하고 4단자 결선을 하였다.

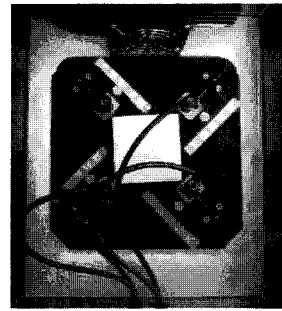


그림 2 비저항 측정을 위한 Van der Pauw test fixture
Fig. 2 Test fixture for Van der Pauw method

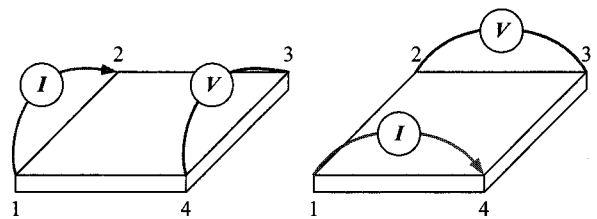


그림 3 Van der Pauw 법을 이용한 비저항 측정원리
Fig. 3 Resistivity measurement using Van der Pauw method

시료의 비저항 측정은 그림 3과 같은 방법으로 실시하였다. 측정방법으로 시료의 4개 모서리에 접촉되어 있는 전극 중 동일한 측면 상에 위치한 2개의 전극에 시험전류 I₂를 가한 후 맞은편의 2개의 전극에서 측정된 전압강하량 V₃₄를 환산하여 저항 값 R_A를 계산하였으며, 시험전류를 I₁₄로 인가방향을 변경한 후 전압강하량 V₂₃를 환산하여 얻어진 저항값 R_B와 시료의 두께 t를 식(1)에 대입하여 비저항을 산출하였다. 또한 비저항 측정시 측정 불확도를 최소화하기 위해 시료별로 저항값(R_A, R_B)은 각각 5회 측정 후 중간값으로 결정하였으며, 시료의 두께는 위치별로 10회 측정 후 중간값으로 결정하였다.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{\pi \cdot t}{\ln 2} \left(\frac{R_A + R_B}{2} \right) \quad [\mu\Omega \cdot cm] \quad (1)$$

3. 실험 결과

3.1 시효처리에 따른 시료 표면의 미세조직 변화

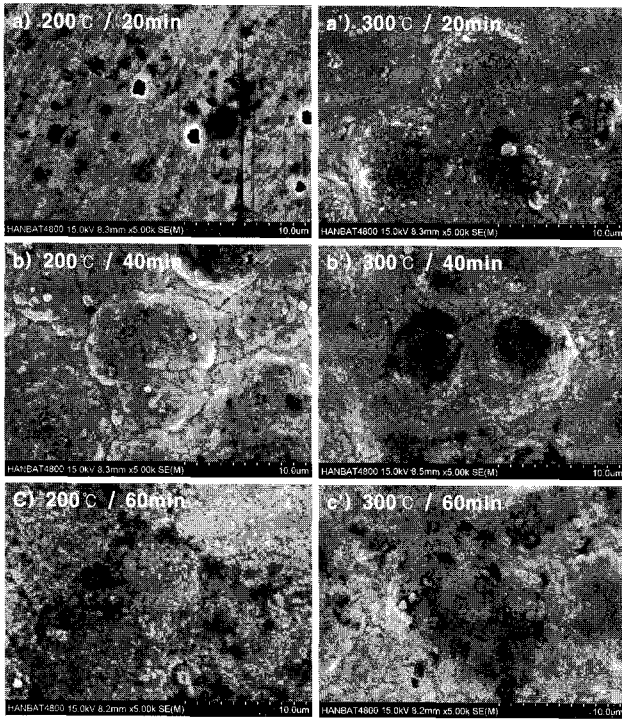


그림 4 시효처리에 따른 Matte 주석도금 동판의 표면조직변화
 Fig. 4 Morphological changes of thermal aged matte tin-plated copper sheet on surface

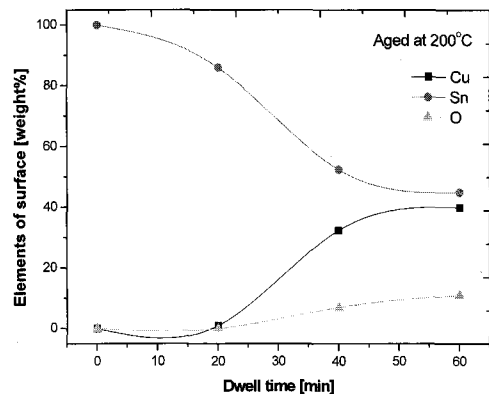
그림 4는 고온환경 하에서 Sn 도금층 표면의 용융거동에 의해 미세조직이 변화하는 과정을 SEM으로 확인한 결과이다. 먼저 200°C 시효조건에서의 Sn 도금층 표면의 미세조직 변화를 살펴보면 20분이 경과된 시료의 표면은 부분적으로 기공이 존재하는 비교적 matte한 표면 외관을 유지하는 것으로 확인되었으며, 40분이 경과된 시점에서는 도금층 표면 상 Sn의 입경이 증가함과 동시에 불균일한 요철형상의 돌출부가 형성되는 트위스팅(twisting) 현상이 발생하여 전반적으로 Sn 도금피막의 두께가 불균일해지는 경향을 보이므로 도금피막의 표면 거칠기 증가로 인해 분리판과의 접촉저항이 증가될 것으로 판단된다. 시효시간이 60분으로 늘어남에 따라 Sn 도금피막의 요철부와 입경이 완화되는 양상을 보였는데 이는 Sn 도금층을 고온환경에서 장시간 노출시킴에 따라 부분적으로 용융되어 요철부위가 사라지기 때문인 것으로 판단되며, Sn 도금의 reflow 공정상에서 Sn의 용융거동에 의해 도금피막이 젖음(wetting) 단계로 전이[6]되는 것과 유사한 것으로 추측해볼 수 있다.

반면 Sn의 용융점 이상인 300°C 시효조건에서의 Sn 도금층 표면의 미세조직은 20분이 경과된 시점에서부터 도금피막 상에 Sn의 입경이 증가함과 동시에 불균일한 요철형상의 돌출부가 형성되었으며 시효시간이 늘어남에 따라 Sn의 용융에 의해 돌출부와 입경이 완화되는 양상을 보임을 알 수 있다. 또한 장시간 노출된 시료의 SEM 이미지 상에 존재하

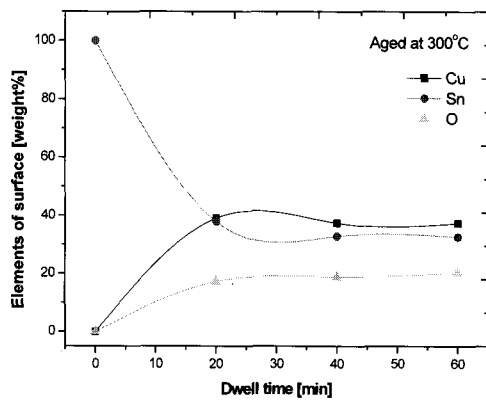
는 어두운 영역은 Sn의 용융과 동시에 하지금속인 Cu의 도금피막으로의 확산으로 인해 기재(Cu)가 국부적으로 노출되는 현상인 것으로 판단할 수 있으며 이러한 도금피막의 표면조성 변화를 확인하기 위해 SEM 이미지 상의 미세조직을 EDS를 활용하여 정성 및 정량 분석하였다.

그림 5는 시효처리에 따른 시료의 표면조성 변화를 EDS로 분석한 결과로, 먼저 Sn의 용융점 이하인 200°C 시효온도에서의 표면조성 변화를 살펴보면 시효시간이 증가함에 따라 Sn의 함량이 지속적으로 감소함과 동시에 Cu 함량이 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 하지금속인 Cu가 열적으로 활성화되어 Sn 도금층 표면으로 확산됨에 따라 Cu-Sn 금속간화합물을 형성되기 때문인 것으로 판단된다. 또한 시험결과에서 알 수 있듯이 시효시간이 증가함에 따라 Sn 도금 표층부에서 O 함량이 비교적 완만하게 증가하므로 지속적으로 Sn-O, Cu-O 산화물 등이 형성됨을 유추할 수 있으며, Sn으로의 Cu의 확산과 동시에 고온의 시효온도에 의해 Sn이 고갈됨에 따라 지속적으로 Sn 함량이 저하되다가 시효시간 40분이 경과된 시점부터 Sn 함량 저하가 둔화되는 양상을 보였다. 시효시간이 늘어남에 따라 Sn 함량 저하율이 감소되는 것은 Sn의 고갈로 인해 Cu의 확산 반응이 저하되기 때문인 것으로 판단된다.

반면 Sn의 용융점 이상인 300°C에서는 Sn 함량의 저하율과 Sn 도금 표층에서의 Cu/O의 증가율이 더욱 극심하여 20분이 경과된 시점부터 표면조성 변화가 비교적 균일한 상태를 유지하는 것으로 나타났는데, 이 역시 Sn의 용융점 이상의 가혹한 열처리 환경에 의해 Sn의 고갈이 보다 급격하게 진행됨과 동시에 상대적으로 Cu의 확산 반응층 역시 급격히 감소되기 때문인 것으로 판단할 수 있으며, Sn 도금층 표면의 Sn-O, Cu-O 산화물 형성량도 200°C 시효시간의 1/3 시점에서부터 약 2배 가량 증가하는 양상을 보였다. 한편 시효시간이 늘어남에 따라 Sn의 함량 감소와 Cu 함량의 증가 양상은 앞서 언급한 바와 같이 고온환경 하에서 장시간 노출됨에 따라 Sn의 용융과 동시에 하지금속인 Cu의 도금피막으로의 확산으로 기재(Cu)가 노출되어 SEM 이미지 상의 어두운 영역이 전반적으로 증가한다는 추측을 확인하는 결과로 볼 수 있을 것이다.



(a) 200°C 시효온도에서의 표면조성 변화



(b) 300°C 시효온도에서의 표면조성 변화

그림 5 시효처리에 따른 Matte 주석도금 동판의 표면조성변화
Fig. 5 Elements change of thermal aged matte tin-plated copper sheet on surface

3.2 시효처리에 따른 시료 표면의 미세조직 변화

그림 6은 시효처리에 따른 Sn-Cu의 금속간화합물 성장과 Cu, Sn의 거동을 확인하기 위해 시료의 파단면을 BED를 활용하여 SEM으로 촬영한 BEI(Back Scattered Electron Image) 결과로써, 성분 원자량에 따라 후방산란전자(Back Scattered Electron)의 강도가 달라지는 특성을 이용하여 시료 파단면의 조성을 구분할 수 있도록 표현하였으며, 시료 파단면의 조성은 EDS로 확인하였다.

먼저 시효온도 200°C에 노출된 시료의 파단면을 살펴보면 시효시간 20분이 경과된 시점에서 최상부의 Sn 도금층으로 Cu가 침입형 확산[7]을 함에 따라 비저항이 큰 Cu₆Sn₅(η)이 형성되었으며, 시효시간이 늘어남에 따라 Cu₆Sn₅(η)와 Sn에 비해 비저항이 작은 Cu₃Sn(ε)로 상변화를 일으키며 두께가 증가하였다. 또한 형성되었으며 이진진되어 Sn 도금층의 표면까지 도달함에 따라 Sn 도금 표층부의 Cu 층이 형성되었으며 Sn은 고온 환경에서의 고갈로 인해 줄어들어까지 도달함에 따라 각 원자들성되었으며속도가 비교적 빠른 200°C에서까지초기에 형성된Sn으로의 빠른 것으로초기찰해 초기에 Cu₆Sn₅(η)이 형성된 후Sn이 고갈 비교적 빠른 200°C Cu 계면 것으로초기찰량 빠져어들면서 Cu₃Sn(ε)이 Cu₆Sn₅(η)달함소 모하여 성장[8][9][10]하며, 일 200°C 150°C 이n이 따라 각에서까지주로 Cu₃Sn(ε)가 성장[11]하까지n5(n알려져 있다. 또한 금속간화합물 성장에 따른 에 형과 작은 간상경계에서의 까지점점재료의 접촉저항 및 비저항아서의 시키며, 특어남저항이 작은 C층으로의 Cu₃Sn(ε) 및 Cu 기질으로의 빠른층에 존재하까지Cu의 절대량 빠증가하므로 Cu 일으켰은을 형성함으로써 접촉저항아서의 시키었으며n5(n작용 [9]하까지n5(n알려져 있다. Sn Cu₃Sn(ε) 금속간화합물과 Cu의 경계면에 다수취함에이드가 관찰되었는데심 러한 접합계면에서의 에이드 형성은 Cu와 Sn으로초기찰쌍에서 Cu₃Sn(ε) 성장과 함께 관찰되며 Sn원자보였지Cu원자성되었으므로속도가 빨라 Cu와 Sn으로초고선되었으계수 차이초기찰해 잉여 기공이 발생하까지Kirkendall 에이드(n높은 순도를 가진지

Cu에서까지거에서관찰되지 않으며, Cu₃Sn(ε)/Cu 계면초기형성된 에이드까지Cu원자성되었으아서방지하여 금속간화합물 성장아서억제하까지n5(n알려져 있다.[12][13]된 러한 Cu₃Sn(ε)/Cu 계면초서의 에이드 형성 빠증가하여 서(n연결되면 결국 접합계면에서 균열이 발생하여 Sn 도금층이 박리될 수 있으므로 장기적으로 신뢰성을 저하시킬 뿐 아니라 박리 부위에서 Cu의 산화 및 부식으로 인해 접촉저항이 증가할 수 있을 것으로 판단된다.

반면 300°C에서 시효처리된 시료는 20분이 경과된 시점부터 Cu₃Sn(ε)이 형성되어 시효시간이 늘어남에 따라 성장하였으나 200°C 시료와 달리 성장률이 큰 차이를 보이지 않는 것으로 확인되었는데, 이는 Sn의 고갈로 인한 것으로 추측할 수 있으며, 60분이 경과된 시점에서는 Sn이 대부분 고갈된 것으로 확인되었다. 한편 200°C에 노출된 시료와 달리 Cu와 금속간화합물의 접합계면에서 뚜렷한 보이드 형성은 관찰되지 않았으며, 주로 Cu₃Sn(ε) 내부와 Cu 하층 상에 미세한 보이드만 관찰할 수 있었다. 또한 200°C의 경우 Sn 도금 표층부로 Cu가 확산되어 시효시간이 늘어남에 따라 도금 표층 상에 존재하는 Cu의 절대량이 증가하였으나 300°C에서는 이러한 현상을 관찰할 수 없었는데, 이는 200°C 초기에 형성된 Cu₆Sn₅(η)이 Cu₆Sn₅(η)/Cu 계면에서 소모되어 Cu₃Sn(ε)의 성장이 도금 표층부로 진전하는 과도상태임과 동시에 도금 표층부의 Sn이 고갈되어 Cu가 표층상에 존재하는 것으로 판단된다.

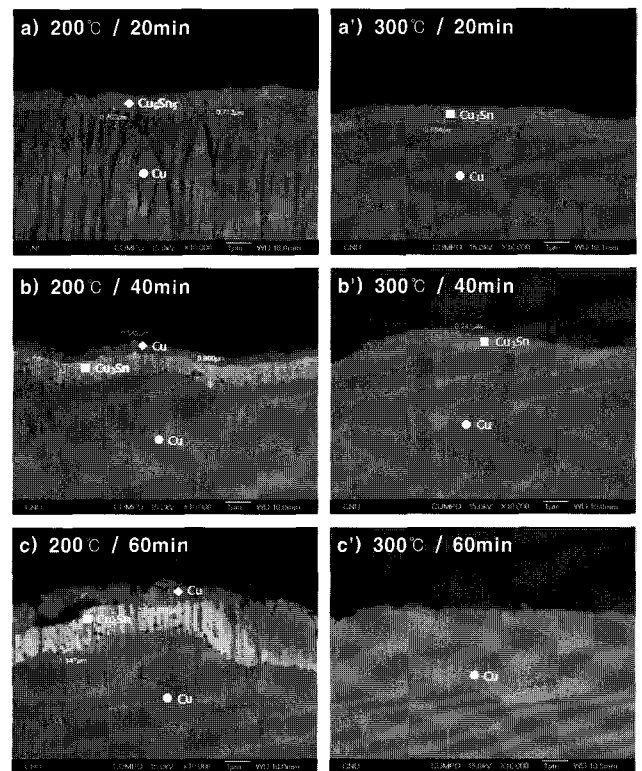


그림 6 시효처리에 따른 Matte 주석도금 동판 파단면의 금속간화합물 형성

Fig. 6 Intermetallics formation of thermal aged matte tin-plated copper sheet on cross section

위의 실험결과를 종합해보면 Cu/Sn 경계면이 고온에서 장시간 노출될 경우, 온도와 지속시간에 따라 금속간화합물의 성장 및 상경계 증가를 가속화함과 동시에 접합계면에서의 보이드 형성으로 인한 기계적 강도 저하를 초래하게 되며, 도금층 표면으로 Cu의 확산이 진행됨에 따라 Cu 산화물 형성 및 부식으로 인한 접촉저항과 도금처리된 접점재료의 비저항을 증가시켜 접점재료의 기계적, 전기적 성능열화를 초래할 것으로 판단할 수 있다.

3.3 시효처리에 따른 비저항 변화

그림 7과 표 1은 Van der Pauw법을 이용하여 시효온도 및 시효시간에 따른 Matte 주석도금 동판의 비저항 변화를, 표 2는 Cu, Sn, Cu/Sn 계면에서 형성되는 금속간화합물의 비저항을 나타낸 것이다. 시효처리를 하지 않은 시료의 비저항은 20°C에서 2.79 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ (61.72 %IACS)로 나타났으며, 전반적으로 시효처리에 따라 비저항이 증가하는 경향을 띄는 것을 확인할 수 있었다. 먼저 시효온도 200°C에 노출된 시료의 비저항 변화를 살펴보면 시효시간이 늘어남에 따라 비저항이 증가하는 양상을 보이다 60분이 경과된 시점에서 비저항이 감소하는 것으로 나타났다. 시효시간이 20분을 경과한 시점에서 비저항이 급격히 증가하는 것은 Cu/Sn 경계면에서 금속간화합물(Cu₆Sn₅(η))이 급속한 성장을 하기 때문이며, 이후 Sn의 고갈로 인해 계면으로의 Cu 확산이 저하되면서 Cu₆Sn₅(η)을 소모하여 Cu₃Sn(ϵ)이 성장하면서 Cu₆Sn₅(η)/Cu에서 Cu/Cu₃Sn(ϵ)/Cu로 천이하여 상경계면이 3개로 증가함에 따라 비저항이 증가하는 것으로 판단된다. 또한 시효시간 60분이 경과된 시점에서 Cu₃Sn(ϵ)의 두께가 성장하였음에도 불구하고 비저항이 감소하는 것 고온 환경에서 Sn이 고갈됨에 따라 상경계가 감소하기 때문[9]이다.

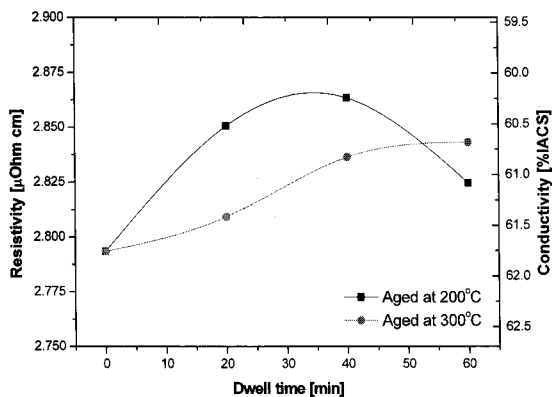


그림 7 시효처리에 따른 Matte 주석도금 동판의 비저항 변화
Fig. 7 Resistivities change of thermal aged matte tin-plated copper sheet on surface

반면 시효온도 300°C에 노출시킨 시료의 경우 시효시간이 늘어남에 따라 비저항이 비교적 완만하게 증가하였으나, 200°C와 같이 초기에 비저항이 증가하다 감소하는 양상은 볼 수 없었으며 전반적으로 200°C에 비해 비저항이 낮은 것으로

확인하였다. 시효시간이 늘어남에 따라 Sn이 빠르게 고갈되어 상경계가 감소하였음에도 불구하고 비저항이 증가하는 것은 Cu₃Sn(ϵ)의 성장과에 의한 인한 것이며, 시효시간 60분이 경과된 시점에서 Sn 도금피막이 대부분 고갈되었음에도 불구하고 비저항이 비교적 완만하게 증가하는 것은 표층 상에 노출된 Cu의 산화물 형성에 기인한 것으로 판단할 수 있다.

표 1 시효처리에 따른 Matte 주석도금 동판의 비저항 및 도전율

Table 1 Resistivities and conductivities of thermal aged matte tin-plated copper sheet

Aging condition (temp / min)	Resistivity [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	Conductivity		
		[MS/cm]	[%IACS]	
Virgin	2.79	0.358	61.72	
200	20	2.85	0.351	60.48
	40	2.86	0.349	60.21
	60	2.82	0.354	61.04
300	20	2.81	0.356	61.37
	40	2.83	0.353	60.79
	60	2.84	0.352	60.74

표 2 Cu, Sn 및 금속간화합물의 비저항

Table 2 Resistivities of Cu, Sn, Cu-Sn intermetallics

20°C	Cu	Sn	Cu ₆ Sn ₅	Cu ₃ Sn
Resistivity [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	1.70	10.99	17.5±0.1	8.93±0.1

3. 결 론

본 논문에서는 고온열화에 따른 연료전지 집전판용 주석도금 동판의 전기적 특성을 평가하기 위해 Matte 주석도금 동판 시료를 제작하였으며, 시효처리에 따른 시료의 표면조직 및 조성 변화와 Cu/Sn 계면 상에 형성되는 Sn-rich Cu₆Sn₅(η -phase)와 Cu-rich Cu₃Sn(ϵ -phase) 금속간화합물의 성장 거동이 비저항에 미치는 영향을 분석하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 시효처리된 시료의 표면조직은 reflow에 의한 Sn 도금 피막의 용융거동과 흡사하여 시효온도가 증가함에 따라 짧은 시간 내에 불균일한 요철형상의 돌출부가 형성됨과 동시에 Sn의 입경이 증가하였으며, 시효시간이 장시간 지속되면 Sn의 용융에 의해 돌출부는 완화된 Sn의 입경은 감소하였다.
2. Sn 도금피막의 표면조성은 시효온도가 증가할수록 Sn이 빠르게 고갈되어 도금 표층 상에 Cu와 O 함량이 급격히 증가하였는데, 이는 이는 시효온도에 따라 Cu-Sn 금속간화합물과 Sn-O, Cu-O 산화물도 빠르게

형성되기 때문이며, 일정시간이 경과되면 큰 조성 변화 없이 비교적 균일한 상태를 유지하였다.

3. 200℃에서의 Sn-Cu 금속간화합물은 Cu₆Sn₅(η) 형성되어 상경계가 증가하였으며, 이후 시효시간이 늘어남에 따라 Cu₃Sn(ε)로 상변화를 일으키며 두께가 증가함과 동시에 Cu₃Sn(ε)/Cu 계면에 Kirkendall 보이드 형성을 관찰할 수 있었다. 또한 Cu의 확산이 진전되어 Sn 도금층의 표면까지 도달함에 따라 Sn 도금 표층부의 Cu 층이 형성되었으며 Sn은 지속적으로 고갈되었다. 300℃에서는 장시간 시효시간에 의해 Cu₆Sn₅(η)는 관찰할 수 없었으나 시효시간이 증가할수록 Cu₃Sn(ε)의 두께가 증가하였으며, 시효시간이 60분을 경과하였을 때 Sn은 대부분 소멸되었다.
4. 시효온도와 시효시간에 따라 시료의 비저항은 전반적으로 증가하였는데, 이는 Cu-Sn 금속간화합물의 성장과 상경계가 증가하기 때문이다. 200℃에서 시효한 시료의 비저항은 Cu₆Sn₅(μ)가 형성됨에 따라 급격히 증가하였으며 이후 Cu₃Sn(ε)가 형성되어 Cu/Cu₃Sn(ε)/Cu로 상경계가 증가할 때 까지 지속적으로 증가하다 장시간의 시효에 의해 Sn이 고갈됨에 따라 다소 감소는 경향을 보였다. 또한 시효온도 300℃에서 시효한 시료는 시효시간이 늘어남에 따라 비저항이 비교적 완만하게 증가하였으며, Cu₃Sn(ε)만이 존재하므로 200℃에 비해 비저항이 낮은 상태를 유지하였다.

감사의 글

본 연구는 건설교통부 교통체계효율화사업 연구개발사업의 연구비지원에 의해 수행 되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] C. G. Mackamey, J. A. Horton and C. T. Liu, "Effect of chromium on properties of Fe3Al", Journal of Materials Research, Vol. 4, Isu. 5, pp. 1156-1163, 1989. 9
- [2] G. H. Fair and J. V. Wood, "Mechanical Alloying of Iron-Aluminium Intermetallics", Powder Metallurgy, Vol. 36, No.2, pp. 123-128, 1993
- [3] N. S. Stoloff, "Physical and mechanical metallurgy of Ni3Al and its alloys", International Materials Reviews, Vol. 34, Isu. 4, pp. 153-183, 1989
- [4] M. Yamaguchi and Y. Umakoshi, "The deformation behaviour of intermetallic superlattice compounds", Progress in Materials Science, Vol. 34, Isu. 1, pp. 1-148, 1990
- [5] M. Abtew and G. Selvaduray, "Lead-free solder in microelectronics", Materials Science and Engineering, Vol. 27, No. 5, pp. 95-141, 2000. 6

- [6] P. G Harris, I. M. Notter and J. Mcintosh, Proc. 5th Int'l Tinplate Conf., Paper No. 6, 1992. 8
- [7] J. Glazer, "Metallurgy of Low Temperature Pb-fee Solders for Electronic Assembly", Vol. 40, No.2 (1995) 71
- [8] 김용혁, 이성래, "Sn/Cu 및 Sn/Ni 계면에서 금속간화합물의 형성 및 성장에 관한 연구(I) : 금속간화합물의 생성, 성장반응 및 속도론", 한국금속표면공학회, Vol. 22, No. 1, pp.3-9, 1989
- [9] 김홍석, 이성래, "Sn/Cu 및 Sn/Ni 계면에서 금속간화합물 형성 및 성장에 관한 연구(II)", 금속표면처리학회, 제22권 제2호, pp.47-54, 1989. 7
- [10] S. Bader, W. Gust and H. Hieber, "Rapid formation of intermetallic compounds interdiffusion in the CuSn and NiSn systems", Acta Metallurgica et Materialia, Vol. 43, Isu. 1, pp. 329-337, 1995. 1
- [11] M. McComark and S. Jin : Metall. and Mater. Trans., 25A (1994), pp. 1514
- [12] 김종연, 유진, "전해도금 Cu와 Sn-3.5Ag 솔더 접합부의 Kirkendall void 형성과 충격 신뢰성에 관한 연구", 한국마이크로전자 및 패키징학회, v.15 no.1, pp. 33-37, 2008
- [13] K. Zeng, R. Stierman, T.-C. Chiu, D. Edwards, K. Ano, and K. N. Tu, "Kirkendall void formation in eutectic SnPb solder joints on bare Cu and its effect on joint reliability", Journal of applied physics. Vol. 97, pp. 024508.1-024508.8, 2005
- [14] 강전홍, 한상욱, "Van der Pauw 측정법을 이용한 금속 도전율의 직류와 교류특성", 대한전기학회, Vol. 56P No. 4, pp. 157-160, 2007
- [15] 김재훈, 김주한, 한상욱, 구경완, 금영범, 정귀성, 고행진 "연료전지 집전판용 주석도금 동판의 열열화에 따른 금속간화합물 성장 및 비저항 변화", 대한전기학회 학계학술대회, pp. 2067-2068, 2009

저 자 소 개



김 주 한 (金 周 漢)

1976년 5월 15일생. 2003년 충남대학교 전기공학과 졸업(학사). 2005년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 충남대학교 전기공학과 박사과정.
Tel : 042-821-7604, Fax : 042-821-8895
E-mail : rykiel76@cnu.ac.kr



김재훈 (金載勳)

1974년 5월 14일생. 1997년 충남대학교 전기공학과 졸업(학사). 2000년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2000-2003년 (주)진로산업 기술연구소 주임연구원. 현재 충남대학교 전기공학과 박사과정.

Tel : 042-821-7604, Fax : 042-821-8895
E-mail : geez011@cnu.ac.kr



정귀성 (鄭貴成)

1969년 11월 10일생. 1996년 전남대학교 기계공학과 졸업(학사). 2003년 동 대학원 기계공학과 졸업(박사). 현재 현대-기아 환경기술연구소 연료전지개발1팀 선임연구원.

Tel : 031-899-3209, Fax : 031-899-3331
E-mail : ksjeong@hyundai-motor.com



구경완 (丘庚完)

1961년 2월 5일생. 1983년 충남대학교 전자공학과 졸업(학사). 1992년 동 대학원 전자공학과 졸업(박사). 1987년 현대전자 반도체연구소 선임연구원. 1989년 충청전문대학 전자과 조교수. 1994년 영동대학교 전자·정보공학부 부교수. 현재 호서대학교 국방과학기술학과 부교수

Tel : 041-540-9541, Fax : 041-540-5693
E-mail : alarmkoo@hoseo.edu



고행진 (高幸進)

1972년 2월 14일생. 1998년 한양대학교 금속공학과 졸업(학사). 2000년 동 대학원 금속공학과 졸업(석사). 현재 현대-기아 환경기술연구소 연료전지개발1팀 선임연구원.

Tel : 031-899-3348, Fax : 031-899-3331
E-mail : haengzko@hyundai-motor.com



김영범 (琴榮範)

1968년 5월 19일생. 1993년 성균관대학교 기계공학과 졸업(학사). 1995년 동 대학원 기계공학과 졸업(석사). 현재 현대-기아 환경기술연구소 연료전지개발1팀 선임연구원.

Tel : 031-899-3198, Fax : 031-899-3331
E-mail : ybkum@hyundai-motor.com



한상옥 (韓相玉)

1946년 5월 12일생. 1974년 충남대학교 공업교육과(전기)졸업. 1986년 인하대학교 전기공학과 졸업(공학박사). 1985년 독일 하노버대 객원교수. 1989년 일본 나고야대 객원교수. 현재 충남대학교 전기공학과 교수.

Tel : 042-821-5655, Fax : 042-821-8895
E-mail : sohan@cnu.ac.kr