

연료전지 집전판용 주석도금 동판의 열 열화에 따른 금속간화합물 성장 및 비저항 변화

김재훈*, 김주한*, 한상옥*, 구경완**, 금영범***, 정귀성***, 고행진***
 충남대학교*, 호서대학교**, (주)현대자동차***

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

Jae-Hun Kim*, Ju-Han Kim*, Sang-Ok Han*, Kyung-Wan Koo**, Young-Bum Keum***, Kwi-Seong Jeong***, Haeng-Zin Ko***
 Cungnam National University*, Hoseo University**, Hyundai Motors***

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.

1. 서 론

엔드플레이트에 취부되어 분리판과 접촉하게 되는 집전판은 단위전지에서 전기화학적 반응으로 생산된 전류를 집전하여 외부 회로로 공급하기 위한 전기 집점으로서의 역할을 수행하고 있는 중요한 구성요소이다. 따라서 집전판은 모든 형태의 전기 집점재료에서 공통적으로 요구되는 특성인 낮은 비저항과 접촉저항을 가져야 하며, 전기적 집점에서의 접촉저항은 집점의 전기저항과 기계적 특성, 집점 표면의 거칠기, 집점 표면에 존재하는 산화막, 집점 사이에 작용하는 힘(압력) 등에 의해 결정된다. 하지만 실제 집점 표면은 미시적으로 수많은 돌기들이 존재하므로 두 집점의 표면이 완벽하게 접촉되기 않기 때문이므로, 실 접촉 면적을 증가시키기 위해선 집점 표면의 거칠기를 완화시키거나 집점에 가해지는 최적의 압력을 도출해야 한다. 특히, 전기적 집점 재료의 접촉저항은 대기 중에 노출되었을 때, 집점 도금 층의 표면 산화(건식)에 의해 접촉저항이 증가하므로 대기와 직접적인 접촉을 방지하기 위해 기밀성이 유지되어야 하므로 도금과 같은 표면처리 공정을 거치게 된다. 또한 고온 환경에서 성장하는 집점의 모재료와 도금재료 간에 형성되는 금속간화합물은 도금층 표면에 형성되는 산화피막과 마찬가지로 접촉저항에 직접적인 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다.

도금공정을 거친 연료전지 집전판과 같은 전기적 집점재료는 고온 환경에 노출되면 하지층을 형성하는 모재료와 도금재료의 접합계면에서 상호확산에 의해 금속간화합물이 형성되며, 금속간화합물의 형성은 계면의 접합상태 및 기계적 강도를 향상시키는 장점이 있는 반면 집점재료의 전체적인 비저항이 증가하여 전기적 특성이 저하되어 집전판과 분리판 간의 접촉저항 증가로 이어질 수 있다. 특히 집전판은 분리판과의 접촉저항과 집전판 자체의 비저항에 의해 상시적으로 줄열이 발생하게 되며, 연료전지의 대량생산을 위해 사출성형 방식의 엔드플레이트를 생산할 경우 고온의 금형과 용융수지에 일정시간 동안 노출될 수 있다.

따라서 본 논문에서는 금속성 도체로서 가장 폭넓게 사용되는 구리에 접촉저항 특성이 우수한 주석으로 도금 처리한 주석도금 동판으로 구성된 집전판의 열적 스트레스에 따른 구리의 확산거동과 금속간화합물의 성장 및 전기적 특성을 평가하고 이를 바탕으로 공정개선 및 도금재료 선정에 필요한 기초 자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시험시료 및 시효처리

본 연구를 위해 사용된 시료는 <그림 1>과 같이 Matte하게 표면처리한 동판에 순수한 주석을 도금하여 얻어지는 Matte 주석도금 동판을 사용하였으며, 50mm × 50mm × 1mm 의 동판에 2μm로 두께로 주석을 도금하여 시료를 제작하였다. 제작된 시료에 열 열화를 진행시키기 위한 시효처리를 위해 진공건조오븐을 사용하였으며, 200, 300°C의 온도에서 20, 40, 60분 동안 시효처리를 하였다.



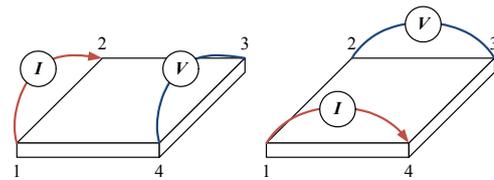
<그림 1> Matte 주석도금 동판 시료

2.2 비저항 측정

시료의 비저항 측정을 위한 시험전극으로 Van der Pauw법을 이용한 Test Fixture와 표준급 저저항 측정 장치(Burster, Resistomat 2304)를 활용하였으며, 금속 비저항의 온도의존성으로 인해 Text Fixture 내부를 항상 20°C로 유지할 수 있도록 하였다. Text Fixture의 구성은 아래 <그림 2>와 같다.



<그림 2> 비저항측정을 위한 Van der Pauw test fixture



<그림 3> Van der Pauw법을 이용한 비저항 측정원리

시료의 비저항 측정은 <그림 3>과 같은 방법으로 실시하였으며, 시료의 4개 모서리에 접촉되어 있는 전극 중 동일한 측면 상에 위치한 2개의 전극에 시험전류를 가한 후 맞은편의 2개의 전극에서 측정된 전압강하량을 환산하여 저항 값을 계산하였으며, 시험전류를 인가하는 방향을 변경한 후 측정하여 얻어진 2개의 저항값과 시료의 두께를 <그림 3>의 수식에 대입하여 비저항을 산출하였다.

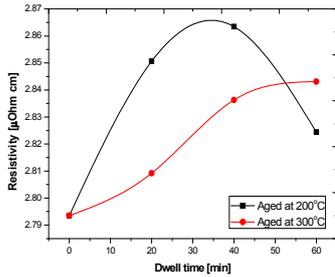
2.3 미세조직 관찰 및 성분분석

시효조건에 따라 열 열화된 시료의 단면 및 표면의 미세조직과 금속간화합물의 성장을 관찰하기 위해 BSE(Back Scattered Electron)모드의 SEM(Scanning Electron Microscope)과 EDX(Energy-dispersive X-ray Spectroscopy)을 활용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 비저항

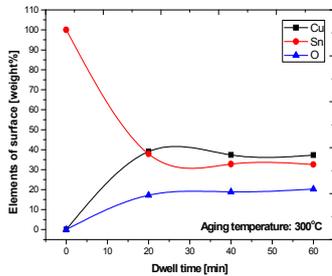
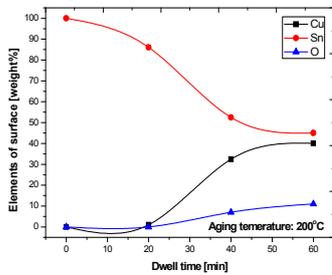
<그림 4>는 시효온도와 시효시간에 따른 Matte 주석도금 동판의 비저항 변화를 나타낸 것으로, 시효처리 전의 비저항은 $2.79\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 이었으며 전반적으로 시효처리에 따라 비저항이 증가하는 경향을 띄는 것을 확인할 수 있었다. 특히 200°C에서 비저항은 시효시간에 따라 지속적으로 증가하다가 최종적으로 급격히 감소하는 것으로 나타났으며, 300°C에 비해 전반적으로 비저항이 높은 것으로 확인되었다. 시효처리에 따라 비저항이 증가하는 이유는 <그림 6>과 같이 Sn 도금층으로 Cu가 확산됨에 따라 상대적으로 비저항이 큰 $\text{Cu}_3\text{Sn}(\epsilon)$ 금속간화합물이 형성되어 상경계가 뚜렷해지기 때문인 것으로 판단되며, 200°C에서 비저항이 높은 경향을 띄는 것은 초기에 비저항이 가장 큰 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5(\mu)$ 금속간 화합물이 형성될 뿐만 아니라 시효시간이 길어짐에 따라 Sn 도금의 표면으로 Cu가 표출됨에 따라 3개의 상경계면을 형성함과 동시에 Cu 산화막이 형성되기 때문인 것으로 판단된다.



<그림 4> 시효처리에 따른 Matte 주석도금 동판의 비저항

3.2 시료 표면의 미세조직 및 성분

<그림 5>는 시효처리에 따른 시료의 표면조성을 EDX로 분석한 결과이다. 결과에서 보듯이 시효시간이 길어짐에 따라 표면에 산화물 형성량이 증가함을 알 수 있으며, Sn으로의 Cu 확산과 동시에 고온의 시효온도에 의해 Sn이 소멸됨에 따라 지속적으로 Sn의 함량이 저하되었으며, Sn의 용융점 이상인 300°C에서는 그 변화가 더욱 극심하였다.

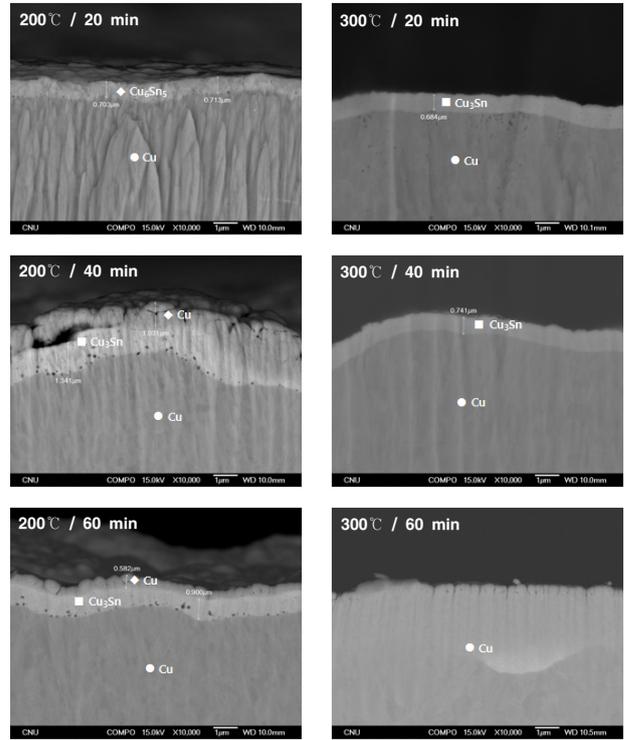


<그림 5> 시효처리에 따른 Matte 주석도금 동판의 표면 조성

3.3 시료 단면의 미세조직 및 성분

<그림 6>은 시효처리에 따른 Sn-Cu의 금속간화합물 성장과 Sn, Cu의 거동을 확인하기 위해 시료의 단면을 SEM(BSE모드)으로 촬영한 결과이며, 원자량에 따라 후방산란전자(Back Scattered Electron)의 강도가 달라지므로 이를 통해 시료 단면의 성분을 확인하였다. 시효온도 200°C에서의 단면을 살펴보면 초기에 비저항이 큰 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5(\mu)$ 이 형성되었으며,

시효시간이 길어짐에 따라 $\text{Cu}_3\text{Sn}(\epsilon)$ 의 형성과 더불어 Cu가 Sn 도금층 표면까지 도달하여 상경계가 증가하였다. 또한 금속간화합물과 Cu 경계면에 다수의 보이드가 형성되었다. 반면 300°C에서는 높은 온도로 인해 초기부터 $\text{Cu}_3\text{Sn}(\epsilon)$ 이 형성되었으며 60분이 경과된 시점에서 Sn이 완전히 소멸된 것으로 확인되었다.



<그림 6> 시효처리에 따른 Matte 주석도금 동판의 단면

<표 1> Cu, Sn 및 금속간화합물의 비저항

	20°C	Cu	Sn	Cu_6Sn_5	Cu_3Sn
Resistivity [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]		1.70	10.99	17.5 ± 0.1	8.93 ± 0.1

4. 결론

본 논문에서는 열 열화에 따른 연료전지 집전판용 주석도금 동판의 Sn-Cu 금속간화합물의 성장 및 거동과 그에 따른 비저항 변화를 분석하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 비저항이 증가하는 요인은 Sn-Cu 금속간화합물의 성장과 상경계가 증가하기 때문인 것으로 판단되며, $\text{Cu}_6\text{Sn}_5(\mu)$ 금속간화합물이 형성될 경우 비저항이 급격히 증가하였다.
2. 200°C에 장시간 노출된 시료의 비저항이 감소한 것은 금속간화합물과 표층으로 확산된 Cu의 두께 및 상경계 감소로 인한 것으로 판단된다.
3. 연료전지 운전환경을 고려하여 주석도금 집전판 적용 시 Cu의 확산에 의한 금속간화합물 형성 및 표층으로의 확산을 방지하기 위해 별도의 하지도금 및 reflow 처리를 실시하는 것이 바람직할 것이다.

[참고 문헌]

- [1] 김홍석, 이성래, "Sn/Cu 및 Sn/Ni 계면에서 금속간화합물 형성 및 성장에 관한 연구(II)", 금속표면처리학회, 제22권 제2호, pp.47~54, 1989. 7
- [2] X. Deng, G. Piotrowski, J.J. Williams, N. Chawla, "Influence of Initial Morphology and Thickness of Cu_6Sn_5 and Cu_3Sn Intermetallics on Growth and Evolution during Thermal Aging of Sn-Ag Solder/Cu Joints", Journal of Electronics Materials, Vol.32, No.12, pp.1403~1413, 2003
- [3] Ulf Lindborg, Bengt Asthner, Lena Lind, Laszlo B. Revay, "Intermetallic Growth and Contact Resistance of Tin Contacts After Aging", IEEE Trans on partsm hybrids and packaging, Vol. php-12, No.1, pp.33~39, 1976. 4

감사의 글

본 연구는 건설교통부 교통체계효율화사업 연구개발사업의 연구비지원에 의해 수행 되었습니다.