

Cu-Sn계 합금의 기계적 성질과 전기전도도에 미치는 P 및 Mg 첨가의 영향

김정민[†] · 박준식 · 김기태*
한밭대학교 신소재공학부
*한국생산기술연구원 신소재본부

Influence of P and Mg Additions on the Mechanical Properties and Electrical Conductivity of Cu-Sn Based Alloys

Jeong-Min Kim[†], Joon-Sik Park, and Ki-Tae Kim*

Division of Advanced Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

*Advanced Materials Development Center, Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 406-800, Korea

Abstract The high electrical conductivity Cu-0.15%Sn alloys containing various P contents, and the high conductivity and high strength Cu-0.1%Sn-0.1%Ag alloys with various Mg/P additions were fabricated and their mechanical properties and electrical conductivity were investigated. The electrical conductivity was generally decreased as the P content was increased where as the hardness and strength was shown to increase. When Mg was added to P-containing Cu alloys, the detrimental effect of P on the conductivity was significantly reduced, and TEM observations indicated that the formation of Mg_3P_2 phase is responsible for this result.

(Received October 5, 2007; accepted November 12, 2007)

Key words: Cu-Sn, Cu-Sn-Ag, electrical conductivity, mechanical properties

1. 서 론

Cu 합금은 강도 및 전기전도성이 우수한 금속재료로서 lead frame, connector 등에 사용되고 있으며, 최근 들어 전자정보시스템의 소형화와 고집적화가 가속화됨에 따라 고전도성을 유지하면서도 강도를 더욱 높은 Cu 합금에 대한 필요성이 점차 증가하고 있다. 고강도 고전도성 Cu 합금과 관련한 실용적인 연구는 국내외적으로 꾸준히 이루어지고 있으나 기초연구 및 결과의 발표는 별로 이루어지고 있지 않은 상황이며, 합금개발에 대한 체계적인 연구가 부족한 실정이다.

Cu 합금은 전기전도성이 우수하지만 사용 환경에 따라 일정이상의 충분한 강도를 확보하여야 하며, 따라서 강도향상을 위한 적절한 강화법이 고려되어야 한다. 전기전도도의 저하를 최소화하면서 강도를 향상시키는 방법에는 석출강화와 가공강화를 들 수 있다[1]. Cu의 전기전도도에 미치는 각종 미량합금원소(또는 불순물)의 영향은 잘 알려져 있으며[2], Sn의

경우 Cu 기지에 소량 고용되면 비교적 전기전도도의 저하가 작으면서도 강도를 향상시키는 것으로 알려져 있다. 한편, Cu 합금용탕의 탈산제로서 Cu-P가 널리 사용되고 있는데, 잔류 P는 Cu 합금의 도전을 크게 저하시키기 때문에 주의 깊게 조절해야 한다. 따라서 Cu 기지 내에 고용되어 있는 P를 기지 밖으로 석출시킴으로써 전기전도도를 개선하고 강도향상을 유도하려는 연구가 많이 진행되어 왔는데, Mn, Ni, Mg 등은 P와 미세한 화합물을 생성시킨다고 보고되었다[3, 4].

본 연구에서는 먼저, 고전도성을 목표로 하는 Cu-0.15%Sn계 합금에 다양한 함량의 P를 첨가하여 합금의 기계적 성질과 전기전도성에 미치는 잔류 P의 영향을 조사하였으며, 고강도 고전도성 합금개발의 일환으로서 Cu-0.1% Sn-0.1%Ag 합금의 기계적, 전기적 특성에 미치는 잔류 P 및 잔류 Mg의 영향을 파악하였다.

[†]E-mail : jmk7475@hanbat.ac.kr

2. 실험 방법

고순도 전기동을 유도용해로에서 먼저 용해한 후 Sn을 추가 장입하였으며, 주조시의 용탕의 유동성과 과열에 따른 용탕의 산화를 최소화하기 위하여 용탕을 약 1150~1200°C로 유지하였다. 다음에 환원성 flux를 용탕 표면에 산포하고 교반하여 용탕내 존재하는 산화물을 제거하였고, Cu-P 모합금을 사용하여 탈산처리를 실시하였다. 용탕처리가 완료된 용탕은 급형에 주입하여 직경 160 mm, 길이 500 mm의 billet을 주조하였으며, billet을 850°C에서 열간 압출하여 폭 55 mm, 두께 15 mm의 slab로 가공하였다. Cu-0.1%Sn-0.1%Ag(중량%) 합금의 경우에는 용해시 Ag와 Mg를 추가로 첨가하여 주조한 후 동일한 조건으로 열간 압출을 수행하여 직경 13 mm의 rod를 제조하였다. 다음 500°C에서 3시간 열처리를 실시한 후 신선공정을 통해 최종적으로 직경 2.1 mm의 wire를 제조하였다. 실제 제조한 시편들의 화학조성 분석결과는 Table 1에 나타내었다.

Cu-0.15%Sn 합금시편의 경우 압출상태에서 접촉식 도전을 측정기를 사용하여 전기전도도를 평가하였으며, 경도는 마이크로 비커스 경도계를 사용하여 측정하였다. Cu-0.1%Sn-0.1%Ag 합금시편의 경우에는 wire로 제조된 상태에서 전기전도도 측정 및 인장시험을 행하였다. 시편들의 미세조직은 OM, SEM 및 TEM으로 관찰하였으며, TEM시편은 -10°C, H₂O- 40 vol% H₄PO₃ 조건하에서 twin-jet electro-polisher를 이용하여 전처리를 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 고전도도 Cu-0.15%Sn계 합금

고용강화형 합금 중에서 Cu-Ag 및 Cu-Cd 합금은 85% IACS 이상의 높은 전기전도도와 우수한 내열성을 가지고 있기 때문에 유망한 고강도 고전도도 합금이지만 Ag는 고가이고, Cd은 환경유해물질이므로 보다 경제적이면서도 친환경적인 합금원소의 사용이 필요하다. 따라서 우선, Cu-Cd과 유사한 강도와 전기전도성을 갖는 합금개발을 위하여 Cu-0.15%Sn 합금의 전기전도도에 미치는 잔류P의 영향을 조사하였고, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Cu-Sn-P

Table 1. Chemical compositions of specimens (wt.%)

Alloys	Sn	Ag	P	Mg	Cu
A	0.16	-	0.002	-	balanced
B	0.16	-	0.004	-	" "
C	0.15	-	0.008	-	" "
D	0.12	0.10	0.01	0.002	" "
E	0.09	0.10	0.05	0.15	" "
F	0.11	0.10	0.11	0.20	" "
G	0.10	0.12	0.12	0.10	" "

Table 2. Electrical conductivity of Cu-0.15%Sn alloys

Alloys	A	B	C	C14300
%IACS	96	95	91	90

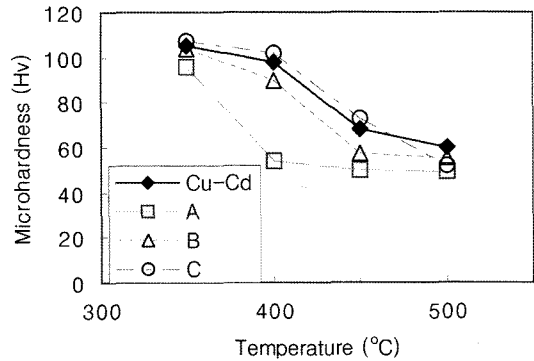


Fig. 1. Microhardness variations of Mg-0.15%Sn-P alloys during the annealing at different temperatures (Cu-Cd: C14300 alloy).

합금의 도전율은 P의 첨가량에 따라서 급격하게 감소한다. 즉, 예비실험을 통해 P가 0.01% 정도 첨가되면 약 90%IACS를 유지하지만 0.02% 첨가되면 약 80% IACS, 0.03% 첨가되면 약 70% IACS가 되는 것을 알 수 있었다. 따라서 최소한 90% IACS의 도전율을 요하는 고전도성 Cu 합금개발을 목표로 하는 본 실험에서는 P의 첨가량을 0.01% 이하로 제한하였다. 관찰한 결과에서 알 수 있듯이 비록 P의 함량이 상당히 작음에도 불구하고 여전히 P의 잔류량이 증가함에 따라 전기전도도는 점차 감소하는 경향을 보였는데, 잔류 P의 함량이 0.008%로 증가하면 참고로 비교한 C14300 Cu-Cd 합금과 유사한 전도성을 가지는 것을 관찰 할 수 있었다.

Fig. 1은 Cu-Sn-P 합금 압출재를 여러 온도에서 annealing한 후 미소경도를 비교한 것으로 잔류P가

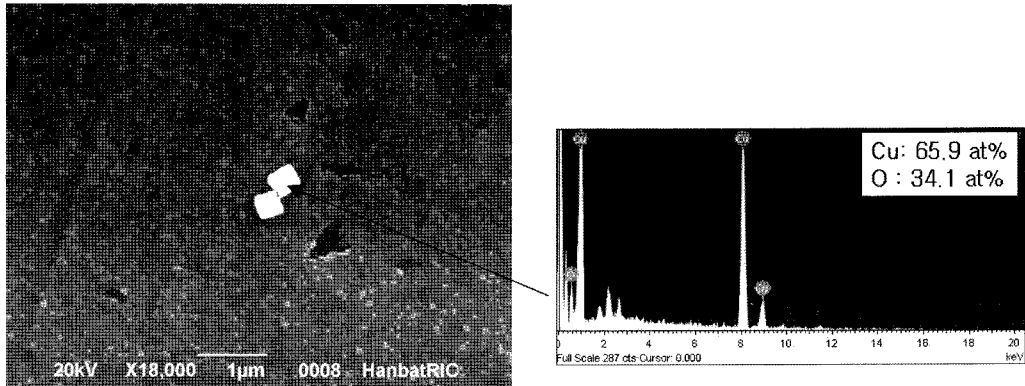


Fig. 2. SEM micrograph of Cu oxides in Mg-0.15%Sn-0.008%P alloys.

0.002%(alloy A)인 경우에는 온도가 증가함에 따라 400°C에서 급격한 경도저하를 나타내었는데, 이것은 압출시 얻어진 가공강화효과가 회복 및 재결정에 의하여 소멸되었기 때문으로 생각된다. 잔류 P의 함량이 높은 합금들(alloy B & C)의 경우에는 450°C까지도 경도를 유지하는 경향을 나타내었는데, 특히 0.008%P 합금에서는 C14300 Cu-Cd 합금과 거의 유사한 거동을 보이는 것을 알 수 있다. 이처럼 내열성이 현저히 향상된 것은 P의 함량이 증가함에 따라 Cu내 고용된 P가 증가하기 때문에 고용강화효과와 더불어 회복 및 재결정을 지연시키는 효과가 증가하는 것으로 보여 진다[5]. 따라서 잔류P의 함량을 조절함으로써 어느 정도 강도와 전기전도도를 제어할 수 있음을 확인하였다. Cu-Sn-P(alloy C)합금의 전형적인 미세조직은 사실상 Cu 기지 단상으로 이루어져 있음을 확인할 수 있었으며, Fig. 2의 SEM 사진에서는 Cu 기지 내에 형성된 소량의 Cu-O 화합물을 보여준다. Cu-O 화합물들에 대하여 수차례 EDS 분석을 반복한 결과, 그림에 함께 나타냈듯이 Cu와 O의 원자비율이 약 2:1로 나타났으며, 따라서 이 상들은 Cu_2O 인 것으로 추정된다.

3.2 고강도 고전도성 Cu-0.1%Sn-0.1%Ag계 합금

전기전도도를 약간 감소시키더라도 강도를 증가시킨 고강도 고전도성 합금개발의 일환으로서 Cu-0.1%Sn-0.1%Ag 합금을 연구하였다. Ag는 전기전도도를 거의 저하시키지 않으면서도 강도를 증가시키는 합금원소로서 잘 알려져 있으며, 경제적인 면을 고려

Table 3. Electrical conductivity of Cu-0.1%Sn-0.1%Ag alloys

Alloys		D	E	F	G
%IACS	non-annealed	81	59	60	58
	annealed	90	88	81	78

하여 Ag를 0.1% 제한적으로 첨가하고 Sn의 함량을 0.1%로 낮춘 상태에서 P와 Mg 잔류량을 변화시켰다. Mg를 첨가시킨 것은 Cu 합금의 도전율이 P의 첨가량에 따라서 급격하게 감소하기 때문에 도전율에 미치는 P의 부정적인 영향을 최대한 감소시키기 위한 것으로서 Mg_3P_2 화합물 생성시키고자 하였다.

P 및 Mg 함량이 전도성에 미치는 영향은 Table 3에 나타내었다. 우선 조성에 상관없이 annealing 열처리(500°C × 1 hr)를 수행함으로써 전기전도도가 뚜렷하게 개선되는 현상을 관찰할 수 있으며, 이것은 소성가공을 통해 높아진 전위밀도 등이 열처리를 통해 감소되었고 Mg_3P_2 화합물이 생성되었기 때문으로 보인다. 전위밀도의 증가에 의한 전기전도도의 감소는 고용원소량의 증가에 의한 감소효과에 비하여 작은 것이 일반적이며, 이에 대한 정량적인 분석이 Cu-Ag 합금에 대하여 보고된 바 있다[6]. Table 3에서는 알려진 바와 같이 P 함량이 증가함에 따라 전기전도도가 감소하는 경향을 보여주고 있으며, 또한 P 함량이 약 0.1%로 동일한 경우(합금 F & G)에는 Mg 함량이 높은 경우가 약간 전기전도도가 높은 것을 알 수 있는데 이것은 Mg-P 형성에 기인한 것으로 생각된다. 즉, Cu 기지 내에 고용되어 있던 P를 Mg_3P_2 석출상의 형성을 통해 기지 밖으로 끌어

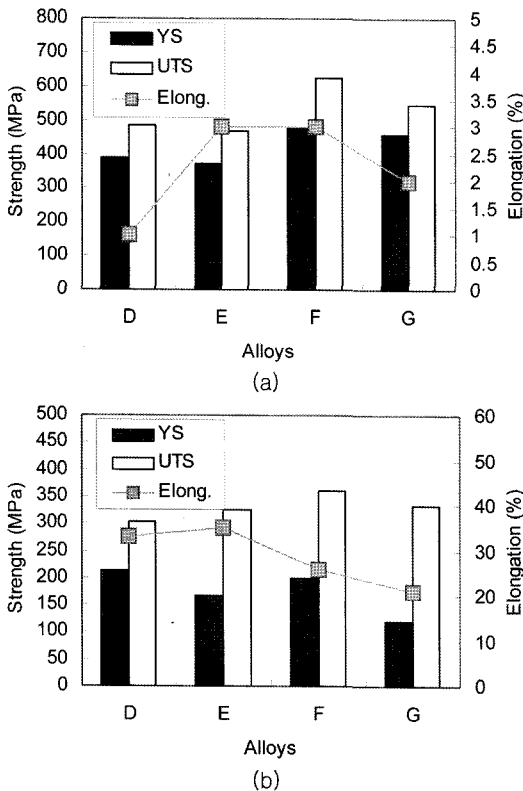


Fig. 3. Tensile properties of Cu-0.1%Sn-0.1%Ag-P-Mg alloys before (a) and after (b) the annealing at 500°C for 1 hour.

냄으로써 전기전도도를 향상시킨 것으로 보인다[4]. Mg_3P_2 화합물 생성을 고려할 때 Mg/P의 중량비는 약 1.1~1.2로 조절할 필요가 있으나 실제 실험이나 작업에서 Mg와 P의 중량비 조절은 결코 용이하지 않다. 중량비는 최소한 1 이상을 유지하여야 효과적인 것으로 나타났는데, 만약 중량비가 1 이하이면 (즉, P가 Mg에 비하여 과잉으로 첨가되면) Mg_3P_2 화합물 형성에 기여하고 고용되어 남아있는 P가 도전율을 급격하게 저하시키는 것으로 보인다.

500°C에서의 annealing 열처리 전과 후의 인장성질은 Fig. 3에 나타내었듯이 P와 Mg 함량에 따라 인장강도가 증가하는 경향을 나타내었으며 특히 Mg과 P의 함량이 가장 높은 합금(F)의 경우는 annealing 열처리 후에도 가장 높은 인장강도를 나타내 내열성이 우수한 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 Mg-P 상에 의한 석출강화, Sn, Ag 원소의 고용강화 효과와 이들에 의한 회복 및 재결정 억제효과에

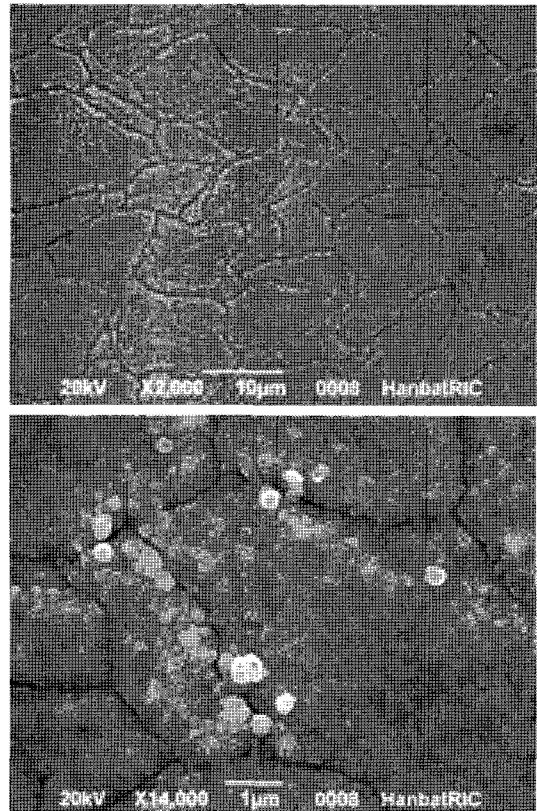


Fig. 4. SEM micrographs of Cu-0.1%Sn-0.1%Ag-0.11%P-0.2%Mg alloys.

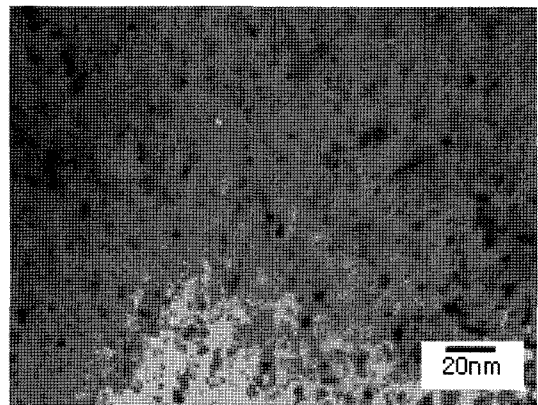


Fig. 5. TEM micrograph showing very fine Mg-P phases in Cu-0.1%Sn-0.1%Ag-0.11%P-0.2%Mg alloys.

의한 것으로 추론된다. Cu-Sn-Ag-P-Mg 합금시편의 전형적인 미세조직은 Fig. 4의 SEM 사진에서 볼 수 있으며, 사실상 Cu 기지 단상에 약간의 Cu-O 상들이 형성된 것을 관찰할 수 있었다. 여기서 관찰

된 소수의 Cu-O 상들을 EDS로 분석한 결과, O의 비율이 상에 따라 조금씩 다른 것으로 관찰되었으나 대체적으로 Cu와 O의 비가 1:1로 나타나 CuO인 것으로 추정된다. Mg 첨가에 따라 형성된 Mg-P 석출상의 모습은 Fig. 5에 나타내었으며, 그 크기가 10 nm 이하로 매우 미세한 것을 알 수 있다. 작은 크기로 인하여 자세한 분석은 어려웠지만 문헌에 따르면 Mg_3P_2 인 것으로 추정되며[7], 보다 정밀한 분석이 필요할 것으로 생각된다.

4. 결 론

1. 0.002~0.008% P가 첨가된 Cu-1.5%Sn계 합금의 전기전도성을 조사한 결과 P의 함량에 상관없이 90% IACS 이상의 고전도성을 가지는 것으로 나타났으며, P함량이 0.008%인 경우에는 C14300 합금과 거의 유사한 내열성을 보이는 것으로 관찰되었다.

2. 전기전도도를 약간 감소시키더라도 강도를 증가시킨 고강도 고전도성 합금인 Cu-0.1%Sn-0.1%Ag계 합금의 경우에도 P의 첨가량이 증가함에 따라 전기전도도가 감소하는 경향을 나타내었으며, 인장강도의 경우 P와 Mg 함량에 따라 증가하는 추세를 보였다.

3. Cu-0.1%Sn-0.1%Ag계 합금에서 잔류 P의 함

량이 동일하더라도 Mg/P의 중량비가 1이상이면 전기전도도에 미치는 P의 부정적인 영향을 효과적으로 감소시키는 것을 알 수 있었으며, 이것은 Cu 기지 내에 고용되어 있던 P를 Mg_3P_2 석출상의 형성을 통해 기지 밖으로 끌어내었기 때문으로 생각된다.

감사의 글

본 연구내용 중 일부는 소재원천기술개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. D. P. Lu, J. Wang, W. J. Zeng, Y. Liu, L. Lu and B. D. Sun : Mater. Sci. & Eng., A **421** (2006) 254.
2. C. Kittel : Introduction to Solid State Physics, 5th ed., John Wiley & Sons, Inc., (1976) 167.
3. J. H. Choi and D. N. Lee : Mater. Sci. & Eng., A **458** (2007) 295.
4. D. A. Hay and P. T. Gregg: Wire Journal, **9** (1979) 132.
5. M. Janecek, M. Slamova and M. Hajek : J. of Alloys & Comp., **378** (2004) 316.
6. A. Gaganov, J. Freudenberger, E. Botcharova and L. Schultz : Mater. Sci. & Eng., A **437** (2006) 313.
7. J. Crane and S. Shapiro: US Patent 4, 202, 688 (1980).