

## Pb-Sn합금 전착층의 조성 및 조직특성

예길훈\* · 조성제 · 김용웅 · 김광수\*\*

\*영남대학교 금속과 \*\*영남전문대학

## Composition and Microstructure of Pb-Sn Alloy Electrodeposit

G.C. YE\* · S.J. Cho · Y.U. Kim · K.S. Kim\*\*

\*Dept. of Metallurgical Eng. , Yeung Nam Univ, Taegu, KOREA

\*\*Yeung Nam Junior Engineering College

The compositions and microstructures of Pb-Sn alloy electrodeposits were investigated in terms of the electrolysis conditions by using fluoborate bath.

The Pb content of alloy deposit decreased with increasing current density until the limiting content was obtained. The preferred orientation of Pb-phase in the alloy changed in the sequence of (110) → (100) → (100) + (110) (311) → random distribution of crystals with increasing cathode overpotential, while that of  $\beta$ -Sn phase was (110)(301) (211) mixed texture. The smooth surface with granular crystallites was obtained below medium current density, while the rough surface texture was formed at high current density.

## 1. 서 론

Pb-Sn합금은 내식성 보호피막, 배어링 및 땀납(solder) 합금으로써 산업계에서 활용되고 있으며 이 합금전착에 대하여 많은 연구가 이루어져 왔다.

Groff<sup>1)</sup>가 1920년에 붕불화육을 사용하여 Pb-Sn 합금전해가 가능함을 발표한 이래 슬폰산육<sup>2)</sup>, 염화물육<sup>3)</sup> 등이 제안되었으나 실제산업계에서는 붕불화육이 주로 사용되고 있다. 최근에는 피로인산염육<sup>4)</sup> 및 ethylene-acetate(DTPA)육<sup>5)</sup> 등이 공해문제를 줄이기 위해 연구된 바 있다.

Pb-Sn합금은 정상형 전착합금으로써 합금의 조성 및 광택 등을 조절하기 위해서 육종의 금속농도 등 전해조건을 변화시키고 있다. Evans<sup>6,7,8)</sup> 등은 전류밀도 및 액조성은 합금조성에 현저한 영향을 끼치며 온도 및 액교반은 그 효과가 적은 것으로 발표한 바 있다. 특히 낮은 금속농도와 높은 붕불산 전해액을 사용함으로써 균일한 합금조성 및 균일 전착성이 높은 합금을 얻을 수 있는 장점이 있다고 보고하였다. 또한 Kohle<sup>6,7,9)</sup> 등은 Pepton 및 Triton-100 등 첨가제를 조절 첨가함으로써 광택성 있는 합금을 얻을 수 있음을 보고하였다. Dohi<sup>10)</sup>은 Pb-

Sn합금 도금에서 전해조건의 변화에 따른 합금조성의 변화를 조사하고 현미경조직도 단편적으로 조사하였으며, 또한 Rothschild<sup>11)</sup>는 전해조건의 변화에 따른 Pb-Sn합금의 조성, 음극전류효율 및 균일전착성의 변화를 조사한 바 있다. Pb-Sn합금에 대한 선행연구들은 전해조건에 따른 합금조성, 전류효율 및 균일전착성 등의 문제를 중심으로 연구하였다. 그러나 전해조건의 변화에 따른 Pb-Sn합금층의 표면조직 및 우선배향 등의 연관성에 대해서 체계적인 연구는 정립되어 있지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 일정조성의 붕불화 전해액을 사용하여 전해조건(전류밀도, 온도, 교반)의 변화에 따른 Pb-Sn합금의 조성 및 조직특성(표면조직과 우선배향)을 조사함을 목적으로 하였다.

또한 음극 전류효율, 과전압 및 균일전착성을 조사하여 전착층의 조직특성과 그 연관성을 검토하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. 시편의 준비

Pb-Sn합금 도금의 전해액 조성 및 전해조건은 Table 1에 나타난바와 같다. 전류밀도는 1A/dm<sup>2</sup>에서 8A/dm<sup>2</sup>까지, 전해온도는 25°C 및 40°C로 변화시켰으며, 각각의 전해조건에 대해 교반 및 무교반 상

태에서 실험을 행하였다.

음극으로는 한면에만 동박막이 붙어 있는 PCB를 3×6cm 크기로 잘라 사용하였으며, 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액으로 산세한 후 15% HBF<sub>4</sub> 수용액으로써 활성화 처리하였다. 양극은 각각의 순도가 99.98%인 주석과 납을 6대4의 무게비로 합금화 시킨 후 사용하였다. 양극의 면적은 양극의 용해율 순조롭게 하기 위해 음극면적의 2배 (5×7.2cm)로 하였으며, 양극 Sludge에 의해 전해액이 오염되는 것을 방지하기 위해 양극을 Polypropylene 주머니로 감싸 주었다. 전해조는 아크릴로 이중조를 만들어 사용했으며, 전해액의 온도는 수은 자동온도조절기를 이용하여 항온으로 유지시켰다. 전해액의 교반은 red-bar 형태의 교반기를 사용하여 일정한 속도(200rpm.)로 행하였다.

### 2-2. 전착층의 조성분석

전착층 중 납의 함량을 원자흡광분석법(Hiler Analytical LTD. H1580)으로 분석하였다. 전착층량(280-500mg)을 박리한 후 염산 9.2ml, 질산 27ml의 혼합수용액에 넣고 가열하여 용해시켰다. 완전히 용해된 분석용 시험액은 원자흡광분석시 납의 분석범위(1-10ppm)내에 들도록 희석 시킨후 분석하였다. 이때 사용한 납 표준용액의 농도는 1, 2, 4, 5, 10ppm이었으며 순도 99.98%의 납을 질산에 녹여 희석하여 제조하였다.

Table 1. Bath Composition and D. C. Electrolysis Conditions

Composition, g / l	D.C. Electrolysis Condition
Stannous Tin (from Fluoborate) 35	Current Density---1---8A/dm
	Temp---25/25°C, 40°C
Lead(from Fluoborate) 21	Anode---60/40 Tin Lead Alloy bagged with Polypropylene
Free Fluoboric Acid 298.4	Agitation---Mild Stirring ---Quiescent
Boric Acid 25	pH---0.6
Peptone 5	

### 2-3. 음극전류효율, 음극과전압 및 균일전착성의 측정

음극전류효율은 전착층의 무게와 조성분석치를 이용하여 계산하였다.<sup>12)</sup> 이때 전착층의 무게는 Microbalance(Jupiter, (13-200D))를 사용하여 도금 전후의 음극무게를 각각 측정하여 구하였다.

음극과전압을 측정하기 위하여 전해시에 음극표면에 H-Luggin모세관을 밀착시키고 Strip Chart Recorder를 이용하여 기준전극에 대한 음극의 동전위를 측정하였다. 이때 기준전극으로는 포화 카

로벤전극을 25°C항온으로 유지시켜 사용하였다. 음극 과전압은 전해시의 동전위와 정전위간의 차이값으로 결정하였다.

합금의 균일전착성은 공정조성에 가까운 합금조성을 나타내는 전해조건을 선별하여, 그 조건에서 측정하였다.

Haring-Cell Test(극간 거리비, 5:1) 및 전착층 단면의 두께비( $d_{min}/d_{max}$ )를 측정하여 균일전착성을 조사하였다. 또한, 전도도측정 및 분극압 곡선에서 분극인자 [ $K(dE/dI)$ ]를 측정하여 균일전착성을 비교하였다. 전해액의 비전도도는 전해액을 적당히 희석하여 전도도측정기(Denki Ltd. AOC-10)의 측정범위내에 들도록 조절한 후 측정하였으며, 측정후 희석계수를 곱하여 보정하였다.

전극저항은 전해시의 분극곡선을 사용하여 선정된 전류밀도를 중심으로  $\pm 1A/dm^2$ 범위내에서 분극곡선의 기울기를 측정하여 결정하였다.

#### 2-4. 전착층의 원미결조직 및 우선배향

전착층의 표면조직은 주사전자현미경(SEM, ISI-SS130)을 사용하여 2천배의 배율로 관찰하였으며, 단면조직은 절단한 시편을 호마이크로 Mounting하여 연마후 부식시켜, 금속현미경으로 400배의 배율에서 관찰하였다. 이때 부식액으로는 2% Nital을 사용하였다. Pb-Sn합금 전착층의 우선배향은 X-선 회절장치(Shimadzu Model IV, Cu-K $\alpha$ )를 사용하여 각 격자면의 X-선 회절강도를 측정후 정합조직 계수로 환산하여 조사하였다.<sup>13)</sup>

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3-1. 음극전류효율, 음극과전압 및 균일 전착성

직류 전해의 경우 음극전류효율은 Fig.1의 결과와 같이 전류밀도가 증가함에 따라서 완만하게 감소하였다. 25°C의 실온의 경우는 무교반 전해조건에서 전류밀도 1-4A/dm<sup>2</sup> 영역에서는 96-100%로 그 효율이 높으며 전류밀도가 5-8A/dm<sup>2</sup>으로 증가함

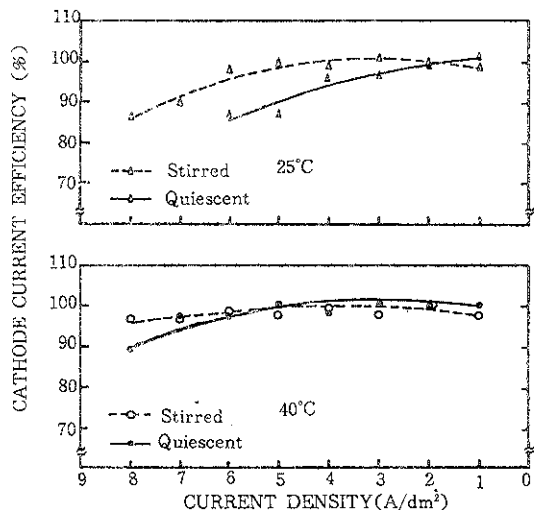


Fig. 1 Effect of Current Density on Current Efficiency.

에 따라서 87%로 현저히 감소하였다. 교반된 조건에서는 전류밀도가 1-6A/dm<sup>2</sup> 및 7-8A/dm<sup>2</sup> 범위에서 각각 효율은 98-100% 및 87-90%로써 역시 전류밀도 증가에 따라서 효율은 저하됨을 알 수 있었다. 동시에 교반작용이 고 전류밀도(5A/dm<sup>2</sup>이상) 영역에서 전류효율을 현저히 증가시킴을 알 수 있었다. 전해온도가 40°C로 증가한 경우는 전류밀도의 영역(1-8A/dm<sup>2</sup>)에서 그 효율이 98-100%로써 매우 양호한 결과였다. 단지 무교반-고전류밀도(8A/dm<sup>2</sup>)에서는 효율이 90%로 저하되었다. 따라서 온도가 40°C로 증가함에 따라서 고 전류밀도영역(무교반조건: 5-6A/dm<sup>2</sup>, 교반조건: 7-8A/dm<sup>2</sup>)에서는 25°C의 경우(87-90%)에 비하여 전류효율이 98-100%로 크게 향상됨을 알 수 있었다. Brenner<sup>12)</sup>는 Pb-Sn합금 전해에서 수소환원전위가 금속이온에 비하여 보다 낮음으로써 전류효율이 양호한 것으로 해석하였다.

본 실험에서 음극과전압이 크게 증가한 무교반-25°C조건의 고 전류밀도 영역에서는 수소환원이 동시에 이루어짐으로써 그 효율이 87-90%범위로 저하된 것으로 생각된다. Sadana<sup>12)</sup>등은 Ethylene Acetate(DTPA)용을 사용한 Pb-Sn합금에서 전

류밀도의 증가에 따라서 효율이 90~60%범위에서 감소함을 조사한 바 있으며 본 연구에서 사용한 불분화속에서는 전류효율이 보다 양호함을 알 수 있었다.

직류 전해의 경우 전해조건의 변화에 따른 음극 과전압의 변화는 Fig. 2의 결과와 같다. 전류밀도가 1-8A/dm<sup>2</sup>범위에서 증가함에 따라서 과전압은 240-360mV범위에서 증가하였으며 전해액의 교반은 무교반에 비하여 과전압을 보다 저하시키는 효과를 나타내었다. 또한 온도가 25°C에서 40°C로 증가함에 따라서 과전압은 감소하였으며 5-8A/dm<sup>2</sup>의 고 전류밀도에서는 그 효과가 보다 현저하였다.

이상의 결과는 전해조건의 변화에 따른 농도과전압의 변화에 주로 기인한 것으로 판단된다.<sup>12),13)</sup>

Pb-Sn합금의 조성이 공정조성에 가까운 전착층에 대하여 조사한 전해조건의 변화에 따른 균일전착성의 변화는 Table 2의 결과와 같다. 40°C조건에서 전류밀도가 3A/dm<sup>2</sup>에서 5A/dm<sup>2</sup>으로 증가함에 따라서 균일전착성은 41.5%에서 45.6%로 향상되었다. 또한 전해액의 교반은 균일전착성을 저하시키는 결과를 나타내었다. 분극인자의 측정 및 두께비(d<sub>min</sub>/d<sub>max</sub>)의 측정결과도 위의 결과와 일치된 경향을 나타내었으며 분극인자가 증가함에 따라서 균일전착성이 향상됨은 잘 알려진 사실이다.<sup>11)</sup>

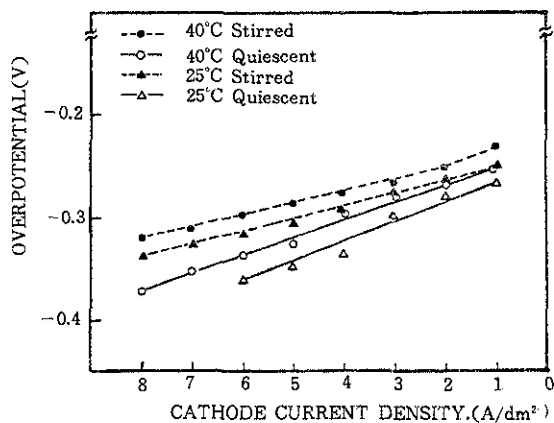


Fig. 2 Cathode Overpotential vs. Current Density For Pb-Sn Alloy

Table 2. The Change of Throwing Power according to D.C. Electrolysis Condition

Electrolysis Condition		K	dE/dI	K dE/dI	Throwing Power (Haring Cell %)	d <sub>min</sub> /d <sub>max</sub> %	
Temp (°C)	Crt. Density (S/dm <sup>2</sup> ) (A/dm <sup>2</sup> )						
25	still bath	4	10.99	4.1	0.45	43.8	77.8
40	still bath	3	14.22	1.8	0.26	41.5	48.2
40	still bath	4	14.22	2.2	0.31	42.0	50.0
40	still bath	5	14.22	2.6	0.37	45.6	55.6
25	stirred	4	10.99	1.8	0.19	-	20.5
25	stirred	5	10.99	0.8	0.10	-	18.9
40	stirred	6	14.22	1.3	0.18	-	24.4

3-2. 합금의 조성변화

직류 전해의 경우 전해조건의 변화에 따른 합금의 조성변화는 Fig. 3의 결과와 같다. 전류밀도가 1-8A/dm<sup>2</sup>범위에서 증가하여 한계전류밀도(또는 invers-

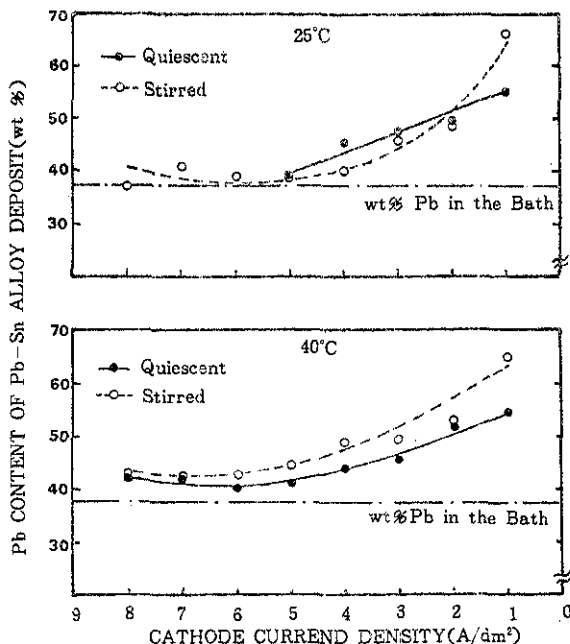


Fig. 3 The Variation of Lead-Content of Tin-Lead Alloy Deposits as a Function of D. C. Current Density.

ion current density)에 이르기까지는 Pb조성은 감소하였다. 다시말하면  $1-2A/dm^2$ 의 저 전류밀도에서는 65-50wt.%의 높은 Pb조성을 나타내며 그 이상 전류밀도가 증가하면 Pb함량이 감소하여 한계전류밀도에 이르면 Pb조성은 거의 일정하여 Pb-Sn합금은 공정조성(Pb : 38%)에 가까운 합금조성을 나타내었다. 한계전류밀도는  $25^{\circ}C$  조건에서 무교반 및 교반의 경우 각각  $4A/dm^2$  및  $6A/dm^2$ 으로써 온도증가 및 교반에 의해 그 한계전류밀도는  $1A/dm^2$ 정도 증가함을 알 수 있었다.

Brenner<sup>12)</sup>에 의하면 정상형(regular type)합금 전해에서는 전류밀도 증가함에 따라서 보다 비한금속(Pb-Sn합금의 경우 : Sn금속)의 무게 비율이 증가하며 한계전류밀도 이상이 되면 합금층의 조성비는 거의 일정하게 된다고 발표하였다.

또한 Sadana<sup>9)</sup>는 Pb-Sn합금에서 Sn조성이 최대값(Pb조성이 최소값)이 되는 전환전류(Inversion current)에서는 Pb 및 Sn금속의 귀한 상태가 역전되어 두 금속의 석출전위가 근접하는 조건이 됨을 조사한 바 있다.

Blum<sup>14)</sup> 및 Glasston<sup>15)</sup>등도 Pb-Sn합금 및 Ni-Co합금에서 일정 한계전류에서 합금 조성비가 일정하게 됨을 조사하였다.

한편 전해액의 교반조건에서 전해온도가  $25^{\circ}C$ 에서  $40^{\circ}C$ 로 증가함에 따라서 대체로 Pb함량은 증가하였으며 한계전류밀도 이상에서 그 경향은 미소하였다.

본 실험에서는 전해액 교반의 영향은 불규칙한 결과였다. Evans<sup>6,11)</sup> 등은 온도증가 및 교반에 의하여 보다 비한 Sn조성이 감소하는 경향을 나타냄을 발표하였으나 Wattson<sup>7)</sup> 등은 그 영향이 불규칙함을 조사한 바 있다.

### 3-3. 전착층의 우선배향

전해조건의 변화에 따른 합금전착층의 우선배향은 Table 3의 결과와 같이 Pb상(FCC) 및  $\beta$ -Sn상(BCT)이 각각 상이한 경향을 나타내었다.

전해온도  $25^{\circ}C$ 의 경우 무교반 전해조건에서  $1-3A/dm^2$ 의 낮은 전류밀도 영역에서는 Pb상은 (100)격자면의 T.C. 값(집합조직계수)이 2.5-3.6으로 (100)우선배향을 형성하였으며  $\beta$ -Sn상은 (110)-(301)-(211) 혼합배향을 나타내었다. 전류밀도가  $4-6A/dm^2$ 으로 증가한 경우 Pb상은 (100)격자면의 T.C.값이 1.3-1.5로 그 계수가 다소 감소함과 동시에 (110)-(311) 격자면의 결정이 혼성되었으며  $\beta$ -Sn상은 저 전류밀도와 동일하게 (110)-(301)-(211)의 혼합배향을 형성하였다. 전해액을 교반한 조건에서도 위와 동일한 결과를 나타내었으며 이때 무교반 조건에 비하여 전류밀도는 각각  $1-5A/dm^2$  및  $6-7A/dm^2$ 의 범위로 다소 확장되었다.

전해온도가  $40^{\circ}C$ 로 증가한 경우는 전류밀도가  $1A/dm^2$ 에서  $8A/dm^2$ 으로 증가함에 따라서 Pb상은 (110)→(100)→random distribution의 순서로 변화하였으며  $\beta$ -Sn상은  $1-5A/dm^2$ 에서 (110)-(301)-(211)의 혼합배향을 형성하고 전류밀도가  $6-8A/dm^2$ 으로 증가한 영역에서는 (301)우선배향이 형성되었다.

이상의 결과를 종합하면 직류 전해에 의한 Pb-Sn합금 전착층은 전해조건의 변화에 상응하여 음극 과전압이 240mV에서 360mV로 증가함에 따라서 Pb상의 우선배향이 (110)→(100)→(110)에 (110)→(311) 혼성→무질서배향의 순서로 변화됨을 알 수 있었다. 이 결과는 우선배향이 적자표면에너지와 음극 과전압의 상관관계에 의하여 결정된다는 Lee<sup>13)</sup>의 해석에 대체로 부합하였다. 또한  $\beta$ 상은 (110)-(301)-(211)혼합배향에서 (301)우선배향으로 변화되었다. Dohi<sup>10)</sup>는 광택 Pb-Sn합금에서 우선배향이 형성됨을 조사한 바 있다.

### 3-4. Pb-Sn합금의 현미경 조직

직류 전해조건의 경우 전착층의 표면조직은 Fig.4-6와 같이 저 전류밀도에서는 평활한 조직을 나타내었으며 전류밀도의 증가에 따라서 Colony조직(미세 결정립들이 군집을 이룸)이 형성되어 표면이 거친 형상을 나타내었다. 또한 결정립의 크기는 전류밀

Table 3. Preferred Orientation of Electrodeposit (Texture Coeff. for D.C. Electrolysis)

	25 °C	Pb Phase (FCG)				$\beta$ -Sn Phase (BCT)				
	latt. Plane C.D.(A/dm <sup>2</sup> )	(111)	(200)	(220)	(311)	(200)	(101)	(220)	(211)	(301)
Still Bath (25 °C)	1	0.4	2.9	0.2	0.5	0.5	0.7	1.0	1.7	1.1
	2	0.2	3.6	0.1	0.1	0.2	0.4	1.6	1.5	1.3
	3	0.4	2.8	0.4	0.4	0.6	0.4	1.5	1.7	0.8
	4	0.8	1.5	0.8	0.9	0.9	0.9	1.2	0.8	1.2
	5	0.7	1.3	1.0	1.0	0.9	0.4	1.2	0.9	1.6
	6	0.4	1.5	1.0	1.1	0.8	0.7	1.1	1.1	1.3
Stirred Bath (25 °C)	1	0.2	3.3	0.2	0.3	0.3	0.4	1.4	1.4	1.5
	2	0.3	3.0	0.3	0.4	0.4	0.5	1.5	1.1	1.5
	3	0.3	3.2	0.2	0.3	0.4	0.6	1.6	1.4	1.0
	4	0.4	2.8	0.4	0.4	0.6	0.5	1.7	1.1	1.1
	5	0.4	2.3	0.7	0.6	1.3	0.2	1.3	1.1	1.1
	6	0.7	1.5	1.0	0.8	1.5	0.4	1.2	0.7	1.2
	7	0.6	1.8	0.8	0.8	1.4	0.3	1.4	0.8	1.1
Still Bath (40 °C)	1	0.4	0.8	1.7	1.1	0.9	0.6	1.5	0.4	1.6
	2	0.7	2.5	0.3	0.5	0.5	0.5	1.4	1.3	1.3
	3	0.6	2.6	0.4	0.4	0.5	0.6	1.5	0.8	1.6
	4	0.8	1.8	0.6	0.8	0.9	0.6	1.1	1.0	1.3
	5	0.3	2.8	0.4	0.5	0.5	0.8	1.4	1.3	1.0
	6	0.2	1.5	0.4	1.9	0.8	0.7	1.2	0.8	1.5
	7	1.1	1.0	0.7	1.2	1.0	0.8	0.7	0.8	1.7
	8	0.9	0.8	0.9	1.4	0.9	0.6	0.6	0.9	2.0
Stirred Bath (40 °C)	1	1.0	0.3	1.7	1.0	1.0	0.4	1.6	0.8	1.2
	2	0.9	2.4	0.2	0.5	0.4	0.5	1.0	1.1	2.0
	3	0.1	3.7	0.1	0.1	0.2	0.4	1.5	2.0	0.9
	4	0.7	3.0	0.1	0.2	0.1	0.7	1.7	0.3	2.0
	5	0.6	2.2	0.5	0.7	0.1	0.5	1.8	1.5	1.0
	6	0.4	2.3	0.7	0.6	0.6	0.4	1.6	1.4	1.0
	7	0.7	2.1	0.6	0.6	0.7	0.5	1.1	1.0	1.7
	8	0.9	1.5	0.7	0.9	0.8	0.5	0.6	0.5	2.6
	9	1.0	1.1	0.6	1.3	0.6	0.8	0.7	1.0	1.9

도의 증가에 따라서 미세화되는 경향이 있다. 무교반 조건에서 전해온도가 25°C인 경우 1~3A/dm<sup>2</sup>의 저 전류밀도에서는 입상결정립으로 구성된 평활한 조직을 나타내었으며 전류밀도가 4~6A/dm<sup>2</sup>으로 증가함에 따라서 미세한 결정립의 Colony조직을 형성하여 거친 표면행상을 나타내었다. 40°C로 온도가

증가한 경우도 25°C의 경우와 유사한 경향을 나타내었으나 Colony조직이 형성된 6 A/dm<sup>2</sup>의 고 전류밀도 조건에서 전착층의 표면거칠기는 25°C의 조건에 비해서 다소 감소함을 알 수 있었다.

한편 전해액을 교반한 조건에서도 위와 유사한 결과였다. (Fig.6) 그러나 교반의 경우 Colony조직

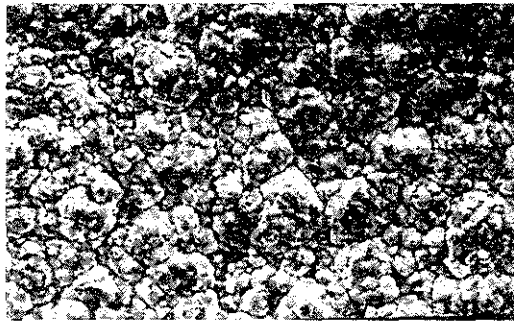
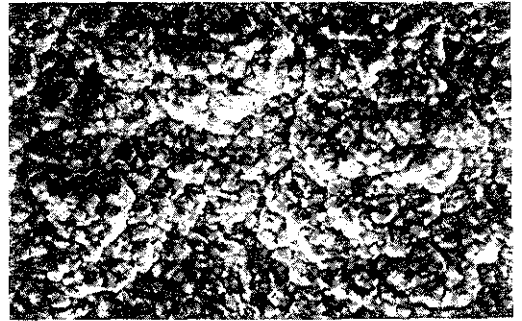
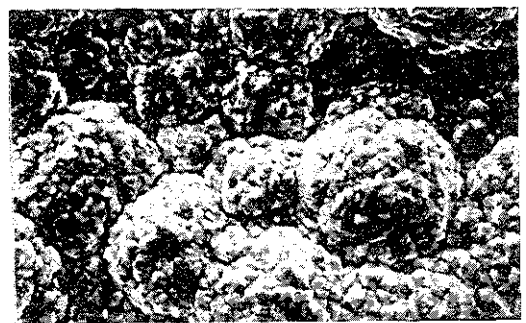
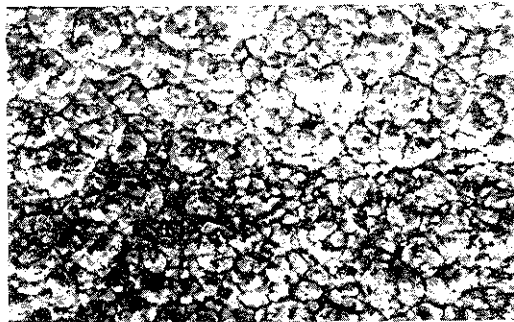
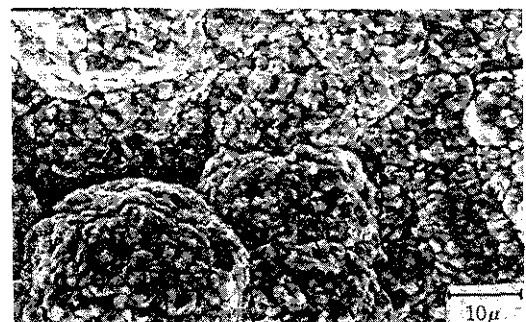
(a) 1A/dm<sup>2</sup>(d) 4A/dm<sup>2</sup>(b) 2A/dm<sup>2</sup>(e) 5A/dm<sup>2</sup>(c) 3A/dm<sup>2</sup>(f) 6A/dm<sup>2</sup>

Fig. 4 S.E.M. Micrographs of D.C. Plated Deposits.(25°C, Still Bath)

이 형성된 전류밀도는 25°C 및 40°C에서 각각 7-9A/dm<sup>2</sup> 및 8-9A/dm<sup>2</sup>으로 무교반에 비하여 보다 증가한 범위를 나타내었으며 동일한 전류밀도에서 표면거칠기는 보다 감소함을 알 수 있었다. 또한 온도가 25°C에서 40°C로 증가함에 따라서 결정립의 크기는 증가한 결과였다.

적류 전해시 합금전착층의 단면조직은 Fig. 6(e,f)과 같이 대체로 Pb상 및 β-Sn상이 혼합된 입상조직을 나타내었다.

이상의 결과를 종합하면 저 전류밀도 영역에서는 낮은 음극과전압과 높은 전류효율로 인하여 비교적 균일한 결정성장이 이루어짐으로써 결정립이 다소

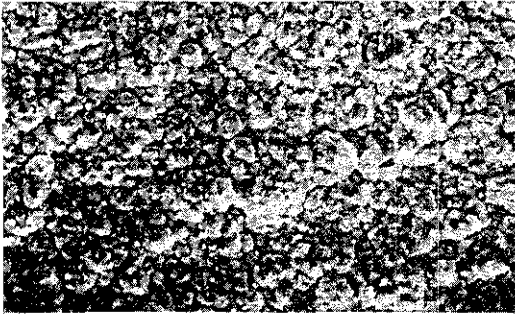
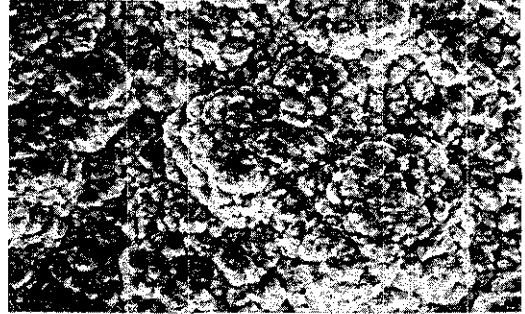
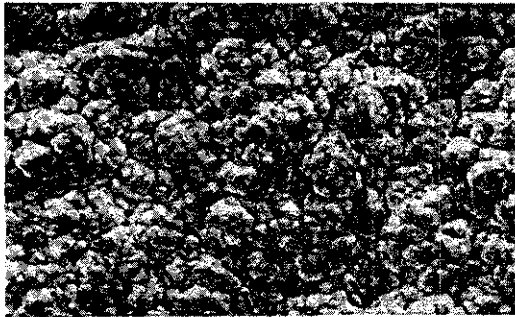
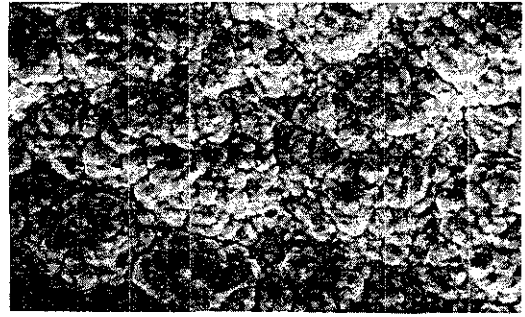
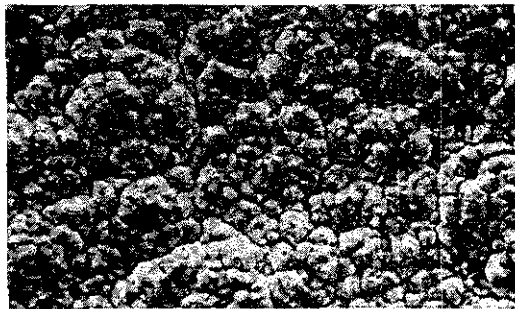
(a) 1A/dm<sup>2</sup>(d) 6A/dm<sup>2</sup>(b) 3A/dm<sup>2</sup>(e) 7A/dm<sup>2</sup>(c) 5A/dm<sup>2</sup>(f) 8A/dm<sup>2</sup>

Fig. 5 S.E.M. Micrographs of D.C. Plated Deposits.(40°C, Still Bath)



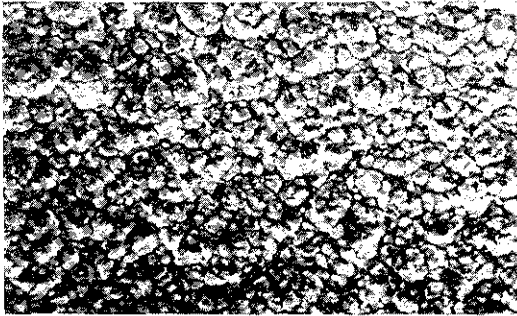
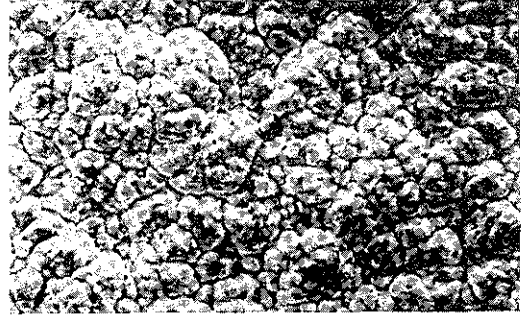
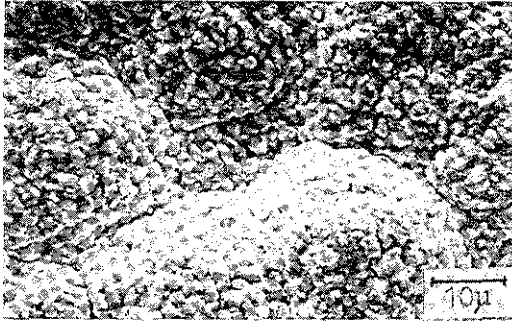
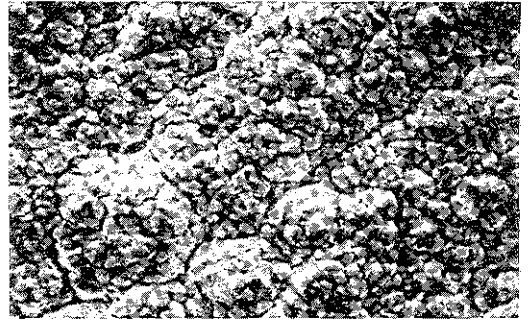
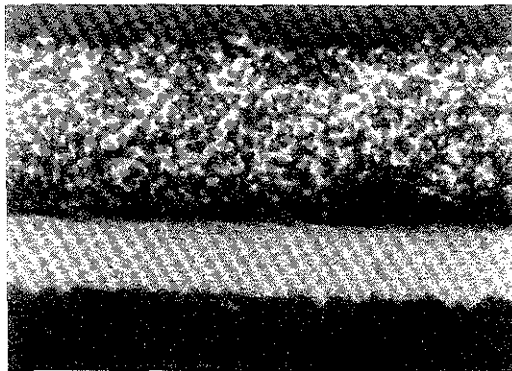
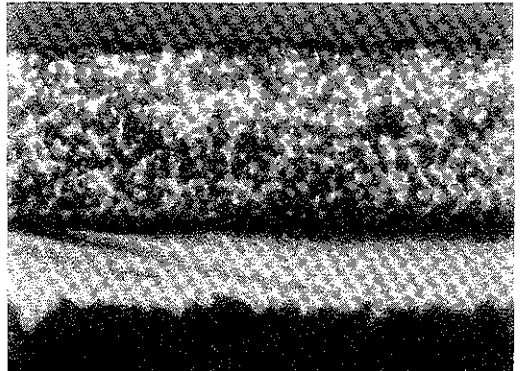
(a)  $3\text{A}/\text{dm}^2$ ,  $25^\circ\text{C}$ (c)  $3\text{A}/\text{dm}^2$ ,  $40^\circ\text{C}$ (b)  $7\text{A}/\text{dm}^2$ ,  $25^\circ\text{C}$ (d)  $8\text{A}/\text{dm}^2$ ,  $40^\circ\text{C}$ (e)  $4\text{A}/\text{dm}^2$ ,  $40^\circ\text{C}$ (f)  $5\text{A}/\text{dm}^2$ ,  $25^\circ\text{C}$ 

Fig. 6 S.E.M. Micrographs of D.C. Plated Deposits.(Stirred Bath)  
 (Fig. e-f : Cross-sectional Micrograph of Deposit. Still Bath)

조대하고 평활한 표면조직을 나타낸 것으로 생각된다. 이때 전착층의 우선배향은 Pb상 및  $\beta$ -Sn상이 각각 (100)우선배향 및 (110)-(301)-(211)혼합배향을 나타내었다. 반면에 전류밀도가 높은 영역에서는 음극과전압의 증가에 따른 핵생성속도가 증가함으로써 비교적 미세한 결정립을 나타내었고 저하된 전류효율의 결과에서 알 수 있는 바와 같이 수소 및 첨가제의 흡착으로 crevice경계를 가진 거친 표면의 cloiny조직이 발달한 것으로 판단된다. 이때 합금이 Pb상은 (100)우선배향이 다소 약화되고 (110) 및 (311)격자면의 결정이 동시에 혼성된 상태이거나 무질서배향을 형성하였다.

#### 4. 결 론

1) 음극전류효율은 대체로 98%정도로 양호하나 고 전류밀도에서는 87-90%로 저하되었으며 전해액의 교반 및 온도의 증가는 고 전류밀도영역에서 효율을 향상시킴을 알 수 있었다.

음극과전압은 전류밀도가  $1A/dm^2$ 에서  $8A/dm^2$ 으로 증가함에 따라서 240mV에서 360mV로 증가하였다. 반면에 전해액의 교반 및 온도의 증가는 음극과전압을 감소시키는 효과를 나타내었다.

Pb-Sn합금의 균일전착성은 공정조성을 나타낸 전류영역에서 전류밀도가 증가함에 따라서 42.5%에서 45.6%로 향상되었으며 분극인자 및 두께비의 측정결과도 이에 일치한 경향을 나타내었다.

2) 합금의 조성은 전류밀도가 증가함에 따라서 Pb함량은 감소하였으며 한계전류밀도 이상에서는 합금조성은 공정조성에 근접한 일정조성을 나타내었다. 온도의 증가 및 교반은 그 한계전류밀도를  $1A/dm^2$ 정도 증가시키는 효과를 나타내었다.

3) 합금의 우선배향은 음극과전압이 증가함에 따라서 Pb상은 (110)→(100)→(100)+(110)+(311) 혼성조직→무질서배향(Random distribution)으로 변화하였으며  $\beta$ -Sn상은 주로 (110)-(301)-(211)의

혼합배향을 형성하였다.

4) 합금의 현미경조직은 저 전류밀도에서는 평활한 입상조직을 나타내고 고 전류밀도로 됨에 따라서 Colony 조직이 형성되어 표면조직이 거칠게 되었다.

#### 후 기

본 연구는 1987년도 문교부 자유공모과제 학술연구비에 의하여 수행되었으며 관계된 여러분께 감사사를 드린다.

#### 참 고 문 헌

1. J.S. Groff, U.S. Patent 1364051, 1920, C.A., 15 (1921) 637
2. M. Murakami, Jpn, Kokai 77, 150, 746, CA90 (1976) 40008J
3. B. Narayan and G. Devraj, Surf. Technol., 18 (1983) 77-85.
4. B. Purins and A. Luse et al, U.S.S.R, SU863, 723
5. Y.N. Sadana and Z.H. Zhang, Surface and coating Technol. 34 (1988) 609-121
6. J. Evans, Electroplat. and Met. Finish., June 1972, 29-31.
7. A.A. Wattson, AES 9th Symp. of plating in Electronics Ind., Feb. 16-17, 1982
8. J.P. Langan, Plating and Surf. Finish., 70(1) 1983, 21-23
9. P.A. Kohl, plating and surf. Finish., 68(8) 1981, 45-48.
10. N. Dohi, Surf. Fin. Technol. Jpn, 17(9) 1966, 339
11. B.F. Rothschild and S. Ander, Plating, 56

- (1969) 1241
12. A. Brenner, "Electrodeposition of Alloys"  
Academic press, New York, 1963
13. G.C. YE and D.N. Lee, proceedings of a  
symp. sponsored by TMS-AIME, Feb., 1981,
- 493-505
14. W. Blum and H.E. Haring, Trans. Am. Electrochem. Soc., 40(1921) 287-304
15. G. Glasstone and J.O. Speakman, Trans. Faraday Soc., 27 (1931) 29-35.