

금속표면처리

Journal of the Metal Finishing Society of Korea

Vol. 22, No. 4, Dec., 1989

〈연구논문〉

## 파형전류전해에 의한 Pb-Sn합금의 현미경조직 및 우선배향

예길촌 · 김용웅  
영남대학교 금속공학과

### The Microstructure and the Preferred Orientation of Pb-Sn Alloy Electrodeposits in Pulse Plating

G.C Ye and Y.W. Kim

Dept. of Metallurgical Eng, Yeung Nam Univ, KOREA

The surface morphology and the preferred orientation of the Pb-Sn alloy electrodeposits were investigated by the change of electrolysis conditions in pulse current electroplating.

The preferred orientation of pb-phase in alloy deposits was changed in the sequence of (110)→(100)or(100)+(111)→(111) with increasing peak current density, while that of β-Sn phase changed from (321)+(301)to(301)+(111) mixed orientation. The surface morphology was closely related to the preferred orientation of alloy electrodeposits.

The alloy deposits, which had (100)or(111) for pb-phase and (321)or(100)+(301) for β-Sn respectively, showed the surface structure of granular crystallites. The alloy deposits with mixed orientations for both phases had the microstructure of the closely stacked crystallites, which was inclined to the surface.

### 1. 서 론

40%Pb · 60%Sn 합금도금은 저융점 공정합금으로써 뱀납성이 우수하여 PCB상에 활용되고 있다. Evans<sup>1-4)</sup>등은 직류전해시 전해조건이 Pb-Sn합금의 조성 및 균일전착성에 미치는 영향을 조사하였으며 Dohi<sup>5)</sup>는 Pb-Sn합금의 조성변화에 대하여 조사하고 현미경조직도 단편적으로 조사한 바 있다. Ye<sup>6)</sup>등은 전해조건의 변화에 따른 Pb-Sn합금의 조성, 균일전착성 및 현미경조직을 연구하였다.

또한 Kohle<sup>7, 1, 2)</sup>등은 pepton등 첨가제를 첨가하여 전해액 특성의 변화를 조사하고 광택성 있는 Pb-Sn합금을 얻을 수 있음을 보고하였다. 한편 최근에는 파형전류(pulse current) 전해법에 의하여 합금도금층의 특성을 향상시키는 연구가<sup>8-12)</sup> 많이 이루어지고 있다. Knadler<sup>12)</sup>는 붕불화육을 사용한 Pb-Sn합금에 대하여 파형인자(pulse parameter)가 조성 및 전류효율에 미치는 영향을 연구하였으며 Ye<sup>13)</sup>등도 파형인자 및 전해온도가 Pb-Sn합금의 균일전착성 및 조성변화에 미치는 영향을 조사한 바 있다.

그러나 파형전류 전해법에 의한 Pb-Sn합금의 현미경조직 및 우선배향에 대한 연구는 거의 이루어진 바 없다. 따라서 본 연구에서는 불분화전해액을 사용한 Pb-Sn합금에 대하여 전해조건(파형인자 및 온도)의 변화에 따른 표면조직 및 우선배향의 변화를 조사하고 그 상호연관성을 검토함을 목적으로 하였다.

## 2. 실험 방법

파형전류 전해시 사용한 Pb-Sn합금의 전해액 조성 및 전해조건은 Table 1 및 Table 2와 같다. 평균전류밀도( $i_m$ ) 및 최고전류밀도( $i_p$ : peak current density)는 각각 1-5Adm<sup>2</sup> 및 100-500A/dm<sup>2</sup>의 범위에서 변화시키고 On-time은 0.01-1.0ms범위로 하였다. 전해온도는 25°C 및 40°C의 두조건으로 하였으며 전해액은 rood bar를 사용하여 일정속도(200rpm)로 교반하였다. 전해시 음극은 3×6cm크

기로 동판을 탈지 및 산세(10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)하였으며 양극은 40%Pb-60%Sn합금판(순도: 99.9%)을 사용하여 극간거리를 6cm로 고정하여 전해하였다. 전해액은 chemical grade시약을 사용하였으며 500ml의 전해액을 사용하여 6개의 시편을 준비하고 새로운 전해액으로 바꾸어 시험하였다. pH는 0.6으로 일정하게 유지하였다. 전착층두께는 30μm정도로 전해하였고 전해장치는 Minipulsir(LWD사)를 사용하였다. 합금층의 표면조직은 SEM을 사용하여 2,000배 배율로 조사하였다. 또한 합금전착층의 우선배향은 X-ray diffractometer(Shimadzu, Model ID, Cu Kα선 사용)를 사용하여 결정 격자면의 X-선 회절 강도를 측정된 후 집합조직계수로 환산하여 결정하였다.<sup>4)</sup>

## 3. 실험결과 및 검토

### 3-1 합금전착층의 우선배향

전해조건에 따른 전착층의 우선배향은 Table 3의 결과와 같다. 본 Pb-Sn합금은 Pb상(fcc) 및 β-Sn상(bct)의 혼합조직으로써 우선배향은 두상이 각각 상이한 변화를 나타내었다. 전해온도가 25°C인 조건에서 파형전류인자의 변화에 따라서 다음과 같은 우선배향을 나타내었다. 합금의 Pb상은 최고전류밀도( $i_p$ )가 100A/dm<sup>2</sup>인 조건에서는 (100)우선배향을 형성하였으며  $i_p$ 값이 300A/dm<sup>2</sup>으로 증가한 경우 On-time(또는 pulse perool)이 0.01ms에서 1.0ms로 변함에 따라서 (100)우선배향에서 (100)+(111)혼합배향으로 변화되었다.  $i_p$ 값이 500A/dm<sup>2</sup>으로 크게 증가한 조건에서는 Pb상은 (111)우선배향을 형성하였다. 합금층의 β-Sn상은  $i_p$ 값의 증가에 따라서 (321)우선배향 또는 (321)-(301)혼합배향→(321)+(301)혼합배향→(301) 또는 (301)+(100)혼합배향으로 변화됨을 알 수 있었다. 한편 전해온도가 40°C로 증가한 조건에서 Pb상은  $i_p$ 값이 100A/dm<sup>2</sup>경우 평균전류밀도( $i_m$ )가 1A/dm<sup>2</sup>에서 3-5A/dm<sup>2</sup>으로 증가함에 따라서 (110)우선배향에서 (100)

Table 1. Bath Composition in P.C. Plating of Pb-Sn alloy.

Composition	Stannous Tin from Fluoborate	Lead from Fluoborate	HBF <sub>4</sub>	HBO <sub>3</sub>	Peptan
g/l	35	21	298.4	25	5

Table 2. Pulse Parameter of P.C. Electrolysis.

Ave. C. D. A/dm <sup>2</sup>	Peak C. D. A/dm <sup>2</sup>	On-time	1.0	0.1	0.01	Duty Cycle (%)
		Pulse period(ns)	$i_{on}^{1.0}$	$i_{on}^{0.1}$	$i_{on}^{0.01}$	
1.0	100	100	10	1.0	1.0	1.0
	300	300	30	3	0.33	0.33
	500	500	50	5	0.2	0.2
3.0	100	33.3	3.33	0.33	3.0	3.0
	300	100	10	1.0	1.0	1.0
	500	166.6	16.6	1.66	0.6	0.6
5.0	100	20	2.0	0.2	5.0	5.0
	300	60	6	0.6	1.67	1.67
	500	100	10	1.0	1.0	1.0

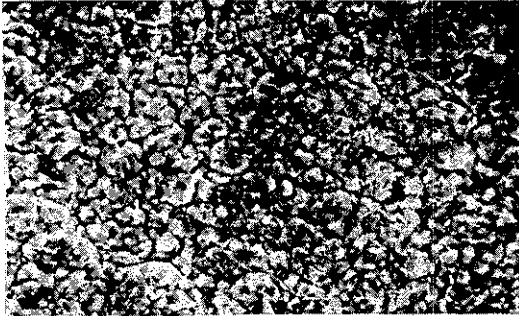


우선배향으로 변화되었다. 이에 상응한 조건에서  $\beta$ -Sn상은 각각 (301)+(100) 및 (301)+(321) 혼합조직을 형성함을 알 수 있었다.  $i_p$ 값이 300A/dm<sup>2</sup>으로 증가한 경우 Pb상은 (110)+(111) 또는 (100)+(111) 혼합배향을 나타내고  $\beta$ -Sn상은 대체로 (301)+(100) 혼합배향을 형성하였다.  $i_p$ 값이 500A/dm<sup>2</sup>으로 크게 증가한 조건에서는 On time이 0.01ms에서 1.0ms로 증가에 따라서 Pb상은 (100)+(111)혼합배향에서 (111)우선배향으로 바뀌었으며  $\beta$ -Sn상은 (301)+(100)혼합배향을 나타내었다.

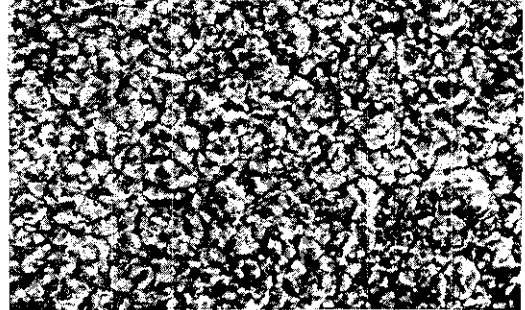
이상의 결과를 종합하면 합금전착층의 Pb상이 우선배향은 최고전류밀도( $i_p$ )가 100A/dm<sup>2</sup>에서 300A/dm<sup>2</sup> 및 500A/dm<sup>2</sup>으로 증가함에 따라서 (110)→(100) 또는 (100)+(111)→(111)우선배향의 순서로 변화됨을 알 수 있었다. 이 결과는 선행연구<sup>13)</sup>의 Fig. 1과 같이  $i_p$ 값이 증가함에 따라서 음극과전압이 현저히 증가하고 온도의 상승에 따라서 과전압이 감소된 결과와 연관됨을 알 수 있었다. Lee의 해석<sup>14)</sup>에 의하면 전착층의 우선배향은 결정의 격자표면에너지와 음극과전압의 상관관계에 의하여 결정됨으로써 fcc조직의 경우 낮은 과전압에서 격자표면에너지가 가장 높은 (110)격자면의 결정이 우선적으로 성장하고 과전압의 증가에 따라서 우선배향은 (100)에서 (111)우선배향으로 변화됨을 설명하였다. 본 합금의 Pb상 경우 우선배향의 변화가 Lee<sup>14)</sup>의 해석에 대체로 일치하는 결과를 나타내었다. 동일한 붕불화 전해액을 사용하여 직류전류도금된 Pb-Sn합금의 Pb상은 음극과전압의 증가에 따라서 (110)→(100)→(100)+(110)(311)→random distribution of crystal의 순서로 우선배향이 변화됨을 조사한 바<sup>6)</sup>있으며 본 파형전류 전해의 경우도 D.C.전해의 결과와 유사한 경향을 나타냄을 알 수 있었다. 그러나 P.C.전해된 전착층의 경우는 음극과전압이 크게 증가한 조건( $i_p=300-500A/dm^2$ )에서 (100)+(111) 또는 (111)우선배향이 형성되어 D.C.전해된 전착층 경우 무질서조직(random distrib of crystals)이 이루어진 결과와 상이하였다. 이 결과는 파형전류 전해시 높

은  $i_p$ 값의 조건에서 pulse period 또는 off-time이 크게 증가함으로써 전착과정에 음극확산층에 금속이온의 확산공급이 현저히 촉진되고 따라서 격자표면에너지가 가장 낮은 (111)격자면이 기저에 나란히 우선적으로 성장한 때문인 것으로 생각된다.

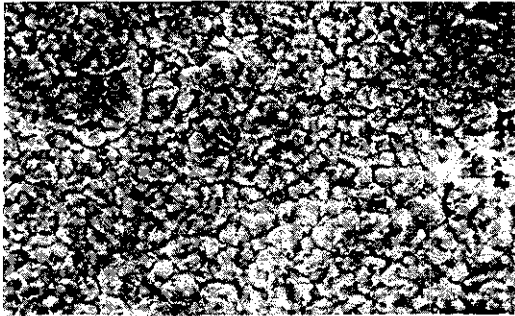
한편 합금전착층의  $\beta$ -Sn상은 25°C의 조건에서  $i_p$ 값의 증가에 따른 음극과전압의 변화에 따라서 우선배향은 (321) 또는 (321)+(301)혼합배향에서 (301) 또는 (301)+(100)혼합배향으로 변화되었다. 전해온도가 40°C로 증가한 조건에서는 duty cycle이 높은 전해조건( $i_p=100A/dm^2$ ,  $i_m=3-5A/dm^2$ )의 경우  $\beta$ -Sn상은 (321)+(301)혼합배향을 형성하였으나 기타 대부분의 전해조건에서는 (301)+(100)혼합배향을 나타냄을 알 수 있었다. Ye<sup>6)</sup>은 D.C.전해한 Pb-Sn합금의  $\beta$ -Sn상은 음극과전압의 증가에 따라서 (301)(110)(211)혼합배향에서 (301)우선배향으로 변화됨을 조사한 바 있다. 따라서 pulse period가 보다 긴 파형전류전해의 조건( $i_p$ 값 및 음극과전압이 높은 조건)에서  $\beta$ -Sn상은 (301)+(100)혼합배향을 나타내어 격자표면에너지가 보다 낮은 (100)격자면의 우선배향이 혼성된 특징을 알 수 있었다. 반면에 평균전류밀도 및 On-time(또는 pulse period)의 변화는 우선배향에 부분적인 영향을 나타냄을 알 수 있었다. 최고전류밀도( $i_p$ 가 높은 조건(300~500Adm<sup>2</sup>)에서 On-time이 0.01ms에서 1.0ms로 변함에 따른 pulse period의 증가에 따라서 Pb상의 우선배향은 (100)우선배향 또는 (100)+(111)혼합배향에서 (111)우선배향으로 변화되었다. 이 결과는 pulse period의 증가에 따라서 off-time이 길어짐으로써 전해과정중에 음극확산층에 금속이온의 공급이 촉진되므로 격자표면에너지가 가장 낮은 (111)격자면의 결정성장이 조장된 것으로 생각된다. 또한 음극과전압이 가장 낮은 조건(40°C,  $i_p=100A/dm^2$ )에서는 Pb상은 평균전류밀도가 1A/dm<sup>2</sup>에서 (100)+(111)혼합배향으로 변화되었으며 이 경우는 duty cycle이 1%에서 3~5%로 증가한 조건이었다. Fukumode<sup>15)</sup>는 Pb-Ni합금에서  $i_p$ ,  $i_m$  및 on-time이 증가함에 따라서 우



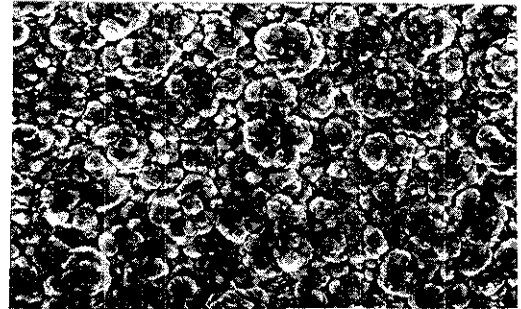
(a)  $t_{on} = 0.1ms$ , 25 C  
 $i_m = 3A/dm^2$ ,  $i_p = 100A/dm^2$



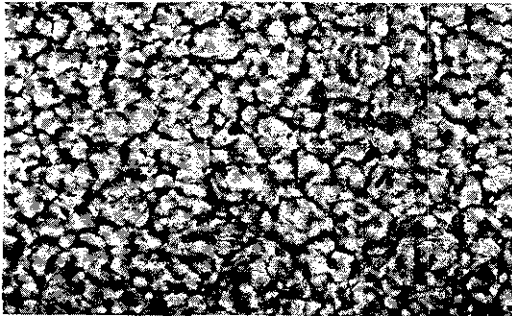
(d)  $t_{on} = 1.0ms$ , 25 C  
 $i_m = 5A/dm^2$ ,  $i_p = 100A/dm^2$



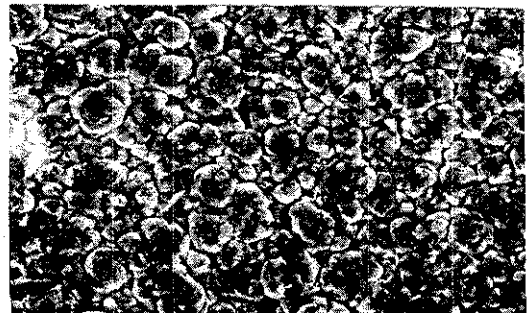
(b)  $t_{on} = 0.01ms$ , 25 C  
 $i_m = 3A/dm^2$ ,  $i_p = 100A/dm^2$



(e)  $t_{on} = 1.0ms$ , 25 C  
 $i_m = 1A/dm^2$ ,  $i_p = 300A/dm^2$



(c)  $t_{on} = 0.1ms$ , 25 C  
 $i_m = 3A/dm^2$ ,  $i_p = 300A/dm^2$



(e)  $t_{on} = 1.0ms$ , 40 C  
 $i_m = 1A/dm^2$ ,  $i_p = 500A/dm^2$

Fig. 1 S.E.M Micrographs of P.C Plated Deposits

선배향은 (111)→(100)→(110)의 순서로 변화됨을 조사하였으며 이 결과를 음극과전압과 결정핵 생성 에너지와의 연관성에 근거하여 해석하였다. 본 연구의 결과는 위의 실험결과와 상반된 경향을 나타내었으나 우선배향이 음극과전압과 격자표면에 저지

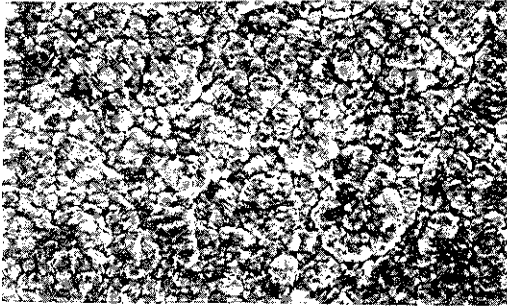
의 상관관계에 의하여 결정된다는 Lee<sup>14)</sup> 등의 해석에 부합됨을 알 수 있었다.

### 2-2 전착층의 표면조직

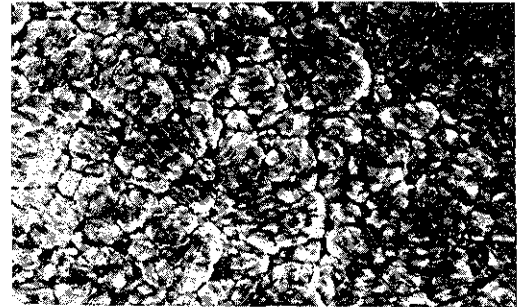
P.C. 전해된 합금전착층의 표면조직은 Fig. 1- Fig.

3과 같이 전해조건의 변화에 따른 전착층의 우선배향과 밀접한 연관성을 나타내었다. 전착층의 표면조직은 미세한 결정립의 평활한 조직을 형성하였다. 특히 직류전해의 경우<sup>9)</sup> 고전류밀도( $6-8A/dm^2$ )에서 거친 표면의 colony조직을 형성한데 비교하여

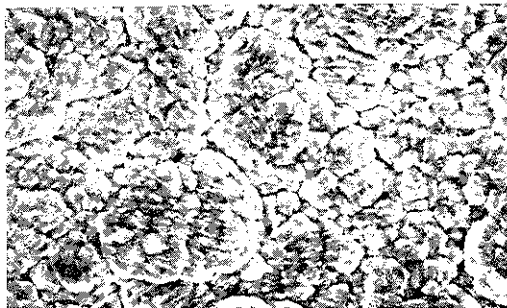
P.C전해의 경우는  $500A/dm^2$ 의 높은 최고전류밀도( $i_p$ )에서도 평활한 표면조직을 나타내었다. 이 결과는 P.C.전해의 경우 D.C전해에 비교하여 균일 전착력이 현저히 향상된 결과<sup>13)</sup>와 일치함을 알 수 있었다. Pb-Sn 합금층의 Pb상 및  $\beta$ -Sn상이 각각 (100)



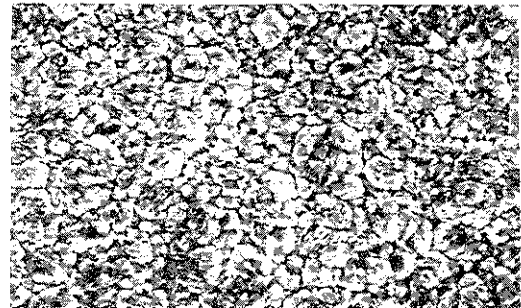
(a)  $t_{on} = 1.0ms$ ,  $25^\circ C$   
 $i_m = 1A/dm^2$ ,  $i_p = 100A/dm^2$



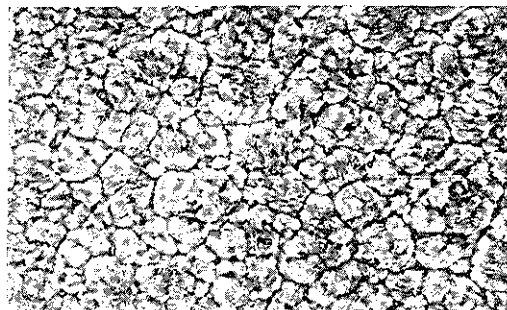
(d)  $t_{on} = 0.1ms$ ,  $40^\circ C$   
 $i_m = 3Adm^2$ ,  $i_p = 100A/dm^2$



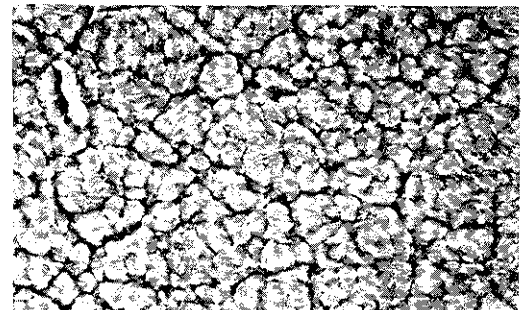
(b)  $t_{on} = 0.1ms$ ,  $25^\circ C$   
 $i_m = 1A/dm^2$ ,  $i_p = 100A/dm^2$



(e)  $t_{on} = 0.1ms$ ,  $40^\circ C$   
 $i_m = 3Adm^2$ ,  $i_p = 300A/dm^2$



(c)  $t_{on} = 1.0ms$ ,  $40^\circ C$   
 $i_m = 3A/dm^2$ ,  $i_p = 100A/dm^2$



(f)  $t_{on} = 0.01ms$ ,  $40^\circ C$   
 $i_m = 5Adm^2$ ,  $i_p = 300A/dm^2$

Fig. 2 S.E.M Micrographs of P.C Plated Deposits.

및 (321)우선배향을 형성한 전착층은 Fig. 1(a-d)의 결과와 같이 다소 불규칙한 모양의 입상조직을 나타내었다.

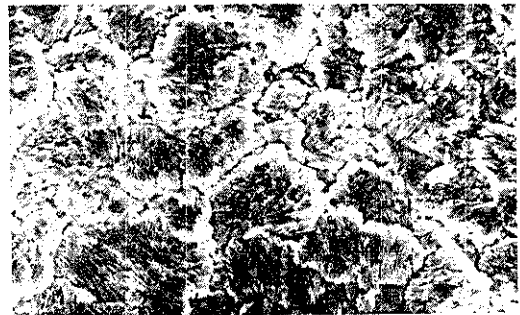
또한 Pb상이 (111)우선배향을 형성하고  $\beta$ -Sn상이 (100)+(301)혼합배향을 형성한 전착층은 Fig. 1(e, f)와 같이 등근모양의 입상조직을 나타냄을 알 수 있었다.

반면에 합금의 Pb 및  $\beta$ -Sn상이 각각 (100)+(111) 및 (301)+(321)혼합배향(또는 (301)+(100)배향)을 형성하여 두 상이 모두 혼합배향을 형성한 경우는 Fig. 2(a-f)와 같이 표면에 경사지게 성장한 미세 결정이 조밀하게 쌓인 표면조직을 나타내었다. 또한 Pb상이 (110)우선배향을 형성하고  $\beta$ -Sn상이 (301)+(100)혼합배향을 형성한 합금은 Fig. 3(a-d)

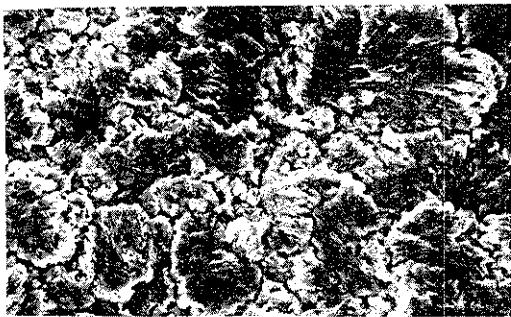
와 같이 미세한 판상결정이 보다 조밀하게 쌓인 mossy형상의 조직을 나타내었다. 합금층의 두 상이 모두 혼합배향을 형성한 경우는 결정성장의 방향이 각각 상이함으로써 전착층표면에 경사진 결정이 혼성된 것으로 해석된다. 또한 mossy형상의 표면조직의 경우는 매우 낮은 음극과전압의 조건( $40^{\circ}\text{C}$ ,  $i_p=100\text{A}/\text{dm}^2$ )에서 전해된 전착층이며 따라서 결정이 전체방향으로 현저히 이루어짐으로써 얇은 판상결정이 경사지게 쌓인 mossy형태의 조직을 나타낸 것으로 생각된다. Pb-Sn합금의 결정립크기는 온도가  $25^{\circ}\text{C}$ 에서  $40^{\circ}\text{C}$ 로 증가함에 따라서 다소 조대화되었으며 이 결과는 온도증가에 따라서 음극과전압이 감소함으로써 결정성장 속도가 증가한 때문으로 해석된다. 반면에 최고전류밀도( $i_p$ ) 및 평균전류밀도( $i_m$ )의 변



(a)  $t_{\text{on}}=0.1\text{ms}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$   
 $i_m=1\text{A}/\text{dm}^2$ ,  $i_p=100\text{A}/\text{dm}^2$



(c)  $t_{\text{on}}=0.01\text{ms}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$   
 $i_m=1\text{Adm}^2$ ,  $i_p=300\text{A}/\text{dm}^2$



(b)  $t_{\text{on}}=0.01\text{ms}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$   
 $i_m=1\text{A}/\text{dm}^2$ ,  $i_p=100\text{A}/\text{dm}^2$



(f)  $t_{\text{on}}=1.0\text{ms}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$   
 $i_m=1\text{Adm}^2$ ,  $i_p=100\text{A}/\text{dm}^2$

Fig. 3 S.E.M Micrographs of P.C. Plated Deposits

화는 결정립도에 거의 영향을 미치지 못하였다. 평균전류밀도의 변화에 따라서 음극과전압의 변화는 미소하였다.  $i_p$ 값이 증가함에 따라서 음극과전압은 현저히 증가하나 전해과정중에 off-time이 길어짐 (Table 2)으로써 금속이온의 공급이 조장되어 결정 성장이 촉진됨으로 핵생성속도의 증가효과와 상쇄된데 기인하여 결정립도에 미치는 영향이 적은 것으로 생각된다.

Puippe<sup>16)</sup>는 Au-Co합금에서 off-time의 증가에 따라서 결정립의 크기가 증대됨을 조사한 바 있다.

#### 4. 결 론

1. Pb-Sn합금 전착층의 우선배향은 최고 전류 밀도( $i_p$ )의 변화에 따라서 변화되었으며 평균전류 밀도( $i_m$ ) 및 pulse period의 영향은 부분적임을 알 수 있었다. 합금층의 Pb상은 음극과전압(또는  $i_p$ 값)의 증가에 따라서 (110)→(100) 또는 (100)+(111)혼합 배향→(111)우선배향의 순서로 변화되었다.  $\beta$ -Sn상은 (321) 또는 (321)+(301)혼합배향에서 (301) 또는 (301)+(100)혼합배향으로 변화되었다.

2. 합금의 표면조직은 우선배향과 밀접한 관련성이 있었다. 합금층의 두 상이 대체로 단일 우선배향을 형성한 경우는 입상조직을 나타내었으며 각각 혼합배향을 형성한 합금은 미세결정이 경사지게 성장한 표면조직을 나타내었다. 특히 낮은 음극과전압의 조건에서는 Pb 및  $\beta$ -Sn상이 각각 (110) 및 (301)+(100)혼합배향을 형성하고 이 우 미세한 판상결정이 쌓인 mossy형태의 표면조직을 형성하였다.

#### <후 기>

본 연구는 1987년-1988년 7월 문교부 자유공모과제 학술연구비에 의하여 수행되었으며 관계된 여러분께 깊은 감사를 드린다.

#### 참 고 문 헌

1. J. Evans *Electroplat. and Met. Finish.*, June 1972, 29-31.
2. A.A. Wattson, AES 9th Symp. on plating electronics Ind., Feb. 16-17, (1982)
3. J.P. Langan, *Plating and Surf. Finish.*, 70(1), (1983), 21-23.
4. B.F. Rothschild and S. ander, *plating*, 56 (1969) 1241.
5. N. Dohi, *Surf. Finish. Technol. Jpn*, 17(9) (1966), 339.
6. G.C. YE, Y.W. Kim, S.J. Cho and K.S. Kim, *J. of Metal Finish. Soc. of Korea*, 22(4) (1989) 198.
7. P.A. Kohl, *Plating and Surf. Finish.*, 68(8) (1981), 45-48.
8. H. Hosokawa, Y. Tsuru and T. Hayashi, *AES 2nd Intern. Pulse Plating Symp.*, (1981).
9. Y. Fukumoto, Y. Kawashima and T. Hayashi, *Plat. and Surf. Fin.*, 73(3)(1986), 62.
10. J. Cl. Puippe and F. Leaman, "Theory and practice of pulse plating" *AESF Soc.*, (1986).
11. I. Nenov, I. Gadshov and K. Pangarov, *Galvanotech.*, 75 (1984) 1107.
12. A. Knodler, J. Raub and E. Raub, *Metalloberflache*, 39(1), (1985), 21-25.
13. G.C. YE and Y.W. Kim, *J. of Metal Finish Soc. of Korea*, 22(4)(1989) (to be published).
14. G.C. YE and D.N. Lee, *Proceedings of a Symp. by TMS-AIME*, Feb., (1981), 493-505.
15. Y. Fukumodo, Y. Kawashima and T. Hayashi, *proceed of AES 71st Ann. Tech. Conference*, New York, July, (1984).
16. J. Cl. Puippe and N. 161, *Plating and Surf. Finish.*, 67(6), (1980), 68.