

한국표면공학학회지  
Journal of the Korean Institute of Surface Engineering  
Vol. 24, No. 2, June, 1991  
<연구논문>

## 낮은 최고전류밀도 조건에서 파형전류전해에 의한 Pb-Sn합금 전착층의 조성 및 조직특성

예길춘\*\*, 백민석\*\*

영남대학교 금속공학과

Composition and microstructure of Pb-Sn alloy electrodeposits  
in pulse plating with low peak current density.

G. C. Ye\*\* and M. S. Baek\*\*

Dept. of Metallurgical Eng., Young Nam University

Gyangsan city, Gyungbuk, Korea(712-749)

### Abstract

The tin-lead alloy was electrodeposited in the low range of peak current density in order to investigate the change of composition and microstructure of them. The Pb content of alloy deposits, which was decreased with increasing average current density, was relatively lower than that of D.C. plated alloy deposit. The preferred orientation of alloy deposit was changed with increasing peak current density and the surface morphology of alloy deposits was closely related to the preferred orientation of them.

### 1. 서 론

40%Pb-60%Sn합금은 저용액 공정 합금으로써 탭납성이 우수하기 때문에 탭납재료로서 활용되어지고 있다. Evans<sup>1,2,3)</sup> 등은 직류전해법의 경우 전류밀도 및 액조성은 합금 조성에 현저한 영향을 끼치며, 특히 낮은 금속 농도와 높은 분출산 전해액을 사용함으로써 균일한 합금 조성 및 균일전착력을 얻을 수 있는 장점이 있다고 보고하였다.

한편 최근에는 파형 전류 (Pulse Current) 전해법에 의하여 합금층의 특성 향상을 위한 많은 연구가 이루어지고 있다.

Knodler<sup>4)</sup>는 분분화 욕을 사용한 Pb-Sn합금에 대하여 파형전류전해의 경우 파형인자 (Pulse Parameter)가 조성 및 전류효율에 미치는 영향을 연구 하였으며 Ye<sup>5,6,7)</sup> 등도 파형인자 및 전해온도가 Pb-Sn 합금전착층의 균일전착성, 조성변화, 현미경

조직 및 우선배향에 미치는 전해조건의 영향을 조사한 바 있다.

그러나 Pb-Sn합금전착층에 대한 선행연구<sup>6,7)</sup>에서 높은 최고전류밀도영역(100-500A/dm<sup>2</sup>)의 파형전류전해에 대한 전착층의 조성 및 조직특성을 조사한 바 있으나 최고전류밀도가 낮은 영역 또는 duty cycle이 높은 조건에 대한 연구가 이루어지지 못하였다. 따라서 본 연구에서는 최대전류밀도가 낮은 영역에서 파형인자의 변화에 따른 Pb-Sn합금의 조성과 표면조직 및 우선배향의 변화를 조사하고 선행연구의 결과와 비교 검토함을 목적으로 하였다.

### 2. 실험 방법

파형전류 전해시 사용한 Pb-Sn합금의 전해액 및 전해조건은 Table 1-2와 같다. 본 실험에서 사용한 음극판은 동 박막이 붙어 있는 3×4cm크기의 PCB를 사용하였으며 전처리하는 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액으로 산세

한 후 5% HBF<sub>4</sub>로써 활성화 처리 하였다. 양극은 각각의 순도가 99.99%인 주석과 납을 6대 4의 무게 비로 합금화 시킨 후 사용하였으며 극간거리는 7cm로 하였다. 500ml용량의 전해조는 아크릴로 이중조를 만들어 사용하였으며, 전해액의 온도는 수은 자동 온도조절기를 이용하여 25℃로 유지하였다. 전해액은 Stirrer를 사용하여 일정속도(200rpm)로 교반하였으며 pH는 0.6으로 일정하게 유지하였다. 합금전착층의 조성분석, 음극전류 효율, 파전압, 표면조직 및 우선배향은 선행연구<sup>5)</sup>와 동일한 방법을 사용하였다.

Table. 1. Pulse Paramater of P.C Electrolysis.

| $i_m$              | $i_p$ | $t_{on} + t_{off}$ |            |              |
|--------------------|-------|--------------------|------------|--------------|
|                    |       | $t_{on}=10$        | $t_{on}=1$ | $t_{on}=0.1$ |
| 1A/dm <sup>2</sup> | 1.2   | 12                 | 1.2        | 0.12         |
|                    | 1.6   | 16                 | 1.6        | 0.16         |
|                    | 2.0   | 20                 | 2.0        | 0.2          |
|                    | 3.0   | 30                 | 3.0        | 0.3          |
|                    | 6.0   | 60                 | 6.0        | 0.6          |
|                    | 10    | 100                | 10.0       | 1.0          |
| 3A/dm <sup>2</sup> | 30    | 300                | 30.0       | 3.0          |
|                    | 3.6   | 12                 | 1.2        | 0.12         |
|                    | 4.8   | 16                 | 1.6        | 0.16         |
|                    | 6.0   | 20                 | 2.0        | 0.2          |
|                    | 10    | 33.3               | 3.33       | 0.33         |
|                    | 18    | 60                 | 6.0        | 0.6          |
|                    | 30    | 100                | 10.0       | 1.0          |
|                    | 90    | 300                | 30.0       | 3.0          |

Table. 2. Composition of bath

| Composition                       | onc. (g/l) |
|-----------------------------------|------------|
| Sn(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 86.2       |
| Pb(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 38.6       |
| HBF <sub>4</sub>                  | 298.4      |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>    | 25         |
| peptone                           | 5          |

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 음극전류효율 및 음극파전압

P.C전해시 파형인자의 변화에 따른 음극전류효율의 변화는 Fig.1의 결과와 같다. 평균전류밀도가 1A/dm<sup>2</sup>에서 3A/dm<sup>2</sup>로 증가할때 음극전류효율은 7-10%정도 감소 하였으며 최고전류밀도가 1.2-90A/dm<sup>2</sup>범위에서 증가함에 따라서 전류효율은 완만하게 감소하는 결과를 나타내었다. 또한 on-time이 0.1ms에서 10ms로 증가함에 따라 전류효율은 현저히 감소하였다. 그러나 Fig.2와 같이 duty cycle이 증가함에 따라서 음극전류효율은 완만히 증가하였다.

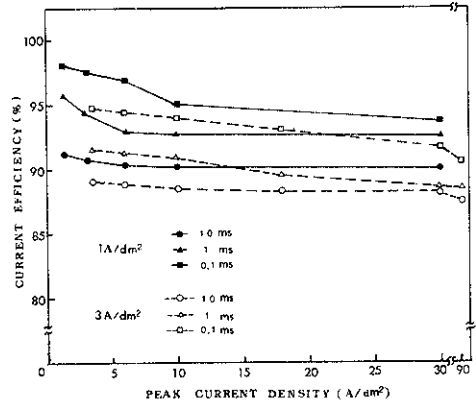


Fig. 1. Effect of peak current density on the current efficiency.

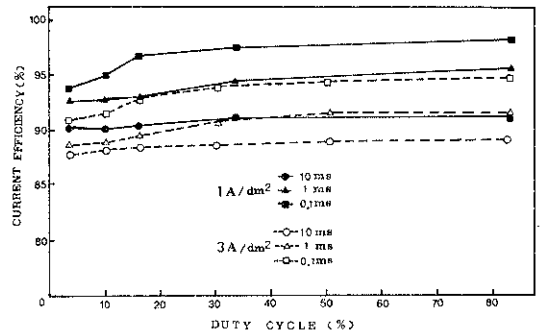


Fig. 2. Effect of duty cycle on the current efficiency.

최고전류밀도가 낮은 조건 ( $i_p=1.2-90A/dm^2$ )에서의 전류효율은 최고전류밀도의 값이 100-500A/dm<sup>2</sup> 범위로 높은조건<sup>6)</sup>에 비하여 보다 향상되었으나 D.C 전해의 경우<sup>5)</sup>에 비하여 전류효율은 저하됨을 알 수 있었다. 따라서 최고전류밀도가 감소하여 D.C전해조

전에 접근할수록 전류효율은 향상된 결과를 나타내었다. 이 결과는 최고전류밀도의 증가 및 on time이 길어짐에 따라서 Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 off-time이 길어짐으로써 off-time동안 흡착된 수소가 제거되는 양이 증가되고 따라서 on-time동안 수소환원의 장소가 증가하여 수소흡착이 더욱 용이하게 됨에 따라서 음극전류효율이 낮아진것<sup>8,9)</sup>으로 생각된다. 동일한 On-time조건에서 duty cycle이 증가됨에 따라서 음극전류효율이 다소 증가된 결과는 duty cycle의 증가에 따라서 off-time값이 감소한 때문으로 판단된다. 또한 평균 전류밀도가 1A/dm<sup>2</sup>에서 3A/dm<sup>2</sup>로 증가함에 따라서 전류효율이 감소한 결과는 음극과전압이 Fig.3과 같이 평균 전류밀도증가에 따라서 보다 증가됨으로써 금속이온의 석출이 보다 억제됨으로써 전류효율은 저하된것으로 판단된다.

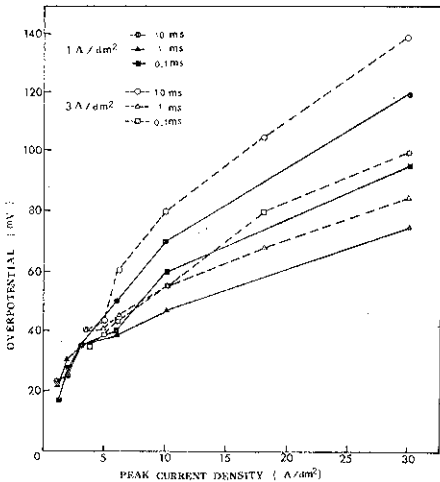


Fig. 3. Effect of peak current density on the cathode overpotential.

Locarnini<sup>10)</sup>, Hosokawa<sup>11)</sup> 및 Fukumoto<sup>12)</sup> 등은 Pd, Ag 및 Pd-Ni합금전해에서 최고전류밀도가 증가하거나 on time이 증가함에 따라서 전류효율이 저하됨을 발표한 바 본 실험결과와 동일한 경향이었다.

P.C전해에서 파형인자의 변화에 따른 음극과전압의 변화는 Fig.4과 같다.

최고전류밀도 ( $i_p$ ) 값이 1.2A/dm<sup>2</sup>~90A/dm<sup>2</sup>범위에서 증가함에 따라서 음극과전압은 17mV에서 265mV범위로 증가한 결과를 나타내었으며 최고전류밀도값이 100A/dm<sup>2</sup>~500A/dm<sup>2</sup>으로 높아진 조건<sup>6)</sup>에 비하여 현저히 저하됨을 알 수 있었다. 최고전류

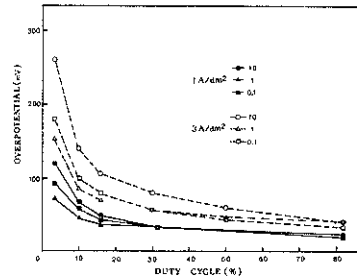


Fig. 4. Effect of duty cycle on the cathode overpotential.

밀도가 높아지면 off time이 길어짐으로 인한 음극 표면에 금속이온의 확산공급이 촉진되어 농도과전압의 감소가 이루어지나 최고전류밀도의 증가에 따른 농도과전압의 증가가 보다 현저하므로 전체적으로 볼 때 최고전류밀도의 증가에 따라 음극과전압이 증가되었다고 생각된다.

평균전류밀도 ( $i_m$ )가 1A/dm<sup>2</sup>으로 증가함에 따라서 음극과전압은 증가하였고 특히  $i_p$ 가 10A/dm<sup>2</sup>이상에서는 그 증가가 현저하였다. 이 결과는  $i_m$ 값이 증가함에 따라서 동일한  $t_{on}$ 값에 대한  $t_{off}$ 값이 크게 감소함으로써 off time동안 음극에 금속이온의 확산공급이 불충분하여 농도과전압이 보다 증가한 때문으로 생각된다.

on-time 값의 변화에 따른 과전압은 on time이 10ms일 경우 최대였으며 0.1~1.0ms범위에서는 그 값이 보다 낮으며 1.0ms경우 최소값을 나타내어 그 영향이 불규칙적임을 알 수 있었다. 또한 Fig.4와 같이 duty cycle이 감소함에 따라서 과전압은 증가됨을 알 수 있었다. 이결과는 duty cycle의 감소함에 따라서 off-time이 길어져 농도과전압은 감소하나 duty cycle이 감소한 조건에 대응하여  $i_p$ 값의 증가함으로써 농도과전압이 보다 현저히 증가한 때문으로 판단된다.

### 3. 2. 합금의 조성변화

P.C전해조건에서 Pb-Sn합금의 조성은 Fig.5의 결과와 같다. 평균전류밀도가 1A/dm<sup>2</sup>에서 3A/dm<sup>2</sup>으로 증가됨에 따라서 Pb함량이 현저히 감소되었다.

이 결과는 선행연구<sup>5)</sup>에서 D.C전류밀도가 증가함에 따라 Pb함량이 감소한 결과와 동일한 경향이었다. Puippe<sup>6)</sup>, Knodler<sup>9)</sup> 등은 P.C전해 경우가 D.C전해에 비하여 합금전착시에 보다 비한금속의 함량 (Pb-Sn경우 Sn성분)이 보다 증가됨을 발표하였는데 이 결과는 off-time동안 음극확산층에 보다 비한금

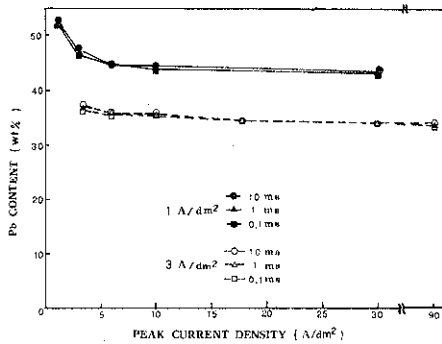


Fig. 5. Effect of peak current density on Pb content.

속의 이온이 보다 많이 보충된데 기인한 것으로 설명하였다. 또한 Nenov<sup>13)</sup> 및 Fukomoto<sup>14)</sup>는 Zn-Ni 합금에서 평균전류밀도가 증가함에 따라서 보다 귀한 성분의 조성이 감소함을 발표했는 바 본 결과와 일치하는 경향이였다.

최고전류밀도 ( $i_p$ )의 증가에 따라서 합금층의 Pb함량의 감소는 대체로 매우 완만하며 그 조성변화가 적음을 알 수 있었다. 이 결과는 최고전류밀도가 높은 조건 ( $100A/dm^2$ - $500A/dm^2$ )의 결과<sup>6)</sup>와 동일한 경향이였다. 그러나  $i_m$ 이  $1A/dm^2$  일 경우  $i_p$ 값이 매우 낮은 조건 ( $1.2A/dm^2$ - $1.6A/dm^2$ )에서는 Pb함량이 상당히 증가됨을 알 수 있었다. 이 경우는 duty cycle이 매우 높은 조건으로써 off-time이 짧아서 D.C전해조건에 근접한 조건이였다. 또한 on-time이 조성에 미치는 영향은 거의 없었다. 그러나 Fig.6과 같이 duty cycle이 증가함에 따라서 Pb함량은 완만히 증가함을 알 수 있었다. 이 결과는 duty cycle의 증가에 따라서 일정한 on-time의 조건에서 최고전류밀도가 감소되므로 최고전류밀도의 증가에 따른 조성변화와 반대 경향을 나타냄을 알 수 있었다.

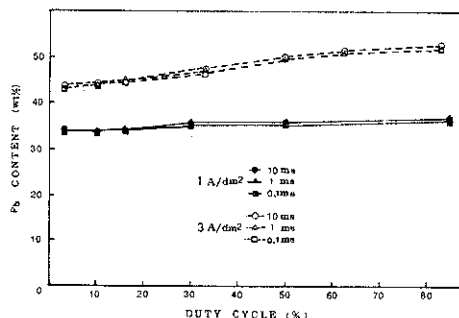


Fig. 6. Effect of cycle on Pb content.

### 3. 3. 합금 전착층의 우선배향

전해조건의 변화에 따른 전착층의 우선배향은 Table 3의 결과와 같다. Pb-Sn합금은 Pb(fcc)상 및  $\beta$ -Sn상(bct)의 혼합 조직으로써 우선배향은 두상이 각각 상이한 변화를 나타내었다.

합금의 Pb상은 평균전류밀도가  $1A/dm^2$ 에서는 최고전류밀도가  $1.2$ - $1.6A/dm^2$ 일 경우 (111)+(200) 혼합배향을 형성하였으며 최고전류밀도가  $2$ - $30A/dm^2$ 로 증가한 경우 (200) 배향이 보다 현저한 (200)+(111)혼합배향을 나타내었으나 on-time이  $10ms$ 로 증가한 조건에서는 최고전류밀도가  $6$ - $30A/dm^2$ 일때는 최고전류밀도가  $3.6$ - $10A/dm^2$ 으로 낮은 경우 (200)배향이 보다 현저한 (200)+(111)혼합배향을 나타내었으며 최고전류밀도가  $18$ - $90A/dm^2$ 범위로 증가함에 따라서 (200)우선배향을 나타내었다. 이 결과를 종합하면 최고전류밀도( $i_p$ )가  $1.2A/dm^2$ 에서  $90A/dm^2$ 으로 증가함에 따라서 다시 말하면 음극과전압의 증가에 따라서 합금층의 Pb상의 우선배향은 (200)+(111)→(200)+(111)→(200)의 순서로 변화됨을 알 수 있었다. 합금층의  $\beta$ -Sn상의 우선배향은  $i_p$ 값이 증가함에 따라서 (112)→(220)+(112)→(220)+(321)→(321)+(220)으로 변화되며 따라서 우선배향은 대체로 (112)→(220)→(321)의 순서로 변화됨을 알 수 있었다. 이상의 결과를 최고전류밀도가 높은 조건( $100$ - $500A/dm^2$ )에 대한 선행연구결과<sup>7)</sup>와 비교하면 Pb상의 경우는 저전류밀도임에도 불구하고 격자표면에너지가 가장 큰 (220)격자면이 형성되지 않았으며 Lee<sup>15)</sup>의 이론에 부합되지 못하였다. 또한  $\beta$ -Sn상의 경우는 낮은 최고전류밀도의 조건에서 (112)또는 (220)집합조직이 새로이 형성되는 결과를 나타내었다.

이상의 결과를 종합하면 합금전착층의 Pb상의 우선배향은 최고전류밀도( $i_p$ )의 변화에 따라 주로 변화되었으며 평균전류밀도 및 on-time의 변화는 우선배향의 변화에 영향이 적음을 알 수 있었다.

### 3. 4. 전착층의 현미경조직

합금 전착층의 표면조직은 Fig.7 및 Fig.8과 같이 전해조건의 변화에 따른 전착층의 우선배향과 밀접한 연관성을 나타내었다. 또한 최대전류밀도와 on-time의 변화는 유효결정립 (effective crystallite)의 크기와 전착층의 표면조직에 영향을 나타내었으나 평균전류밀도의 영향은 미소하였다. Pb-Sn합금층의 Pb상 및  $\beta$ -Sn상이 각각 (111)+(200) 및 (112)

우선배향을 형성한 전해조건 ( $i_p=1.2 \sim 1.6A/dm^2$ ) 에  
서는 Fig. 7(a-c) 와 같이 D.C전해된 합금조직<sup>5)</sup>에

가까운 등근모양의 미세한 입상 조직을 나타내었다.  
최고전류밀도가  $2A/dm^2$ 로 다소 증가한 전해조건

Table. 3. Texture coefficient of Pb-Sn Alloy

| $i_m$ | $i_p$ | $t_{tot}$ | Pb phase (fcc) |      |      |      |      |      | $\beta$ | Sn phase (bcc) |      |      |      |     |
|-------|-------|-----------|----------------|------|------|------|------|------|---------|----------------|------|------|------|-----|
|       |       |           | 111            | 200  | 220  | 311  | 200  | 101  |         | 220            | 211  | 301  | 112  | 321 |
| 1     | 1.2   | 10        | 1.26           | 1.32 | 0.87 | 0.54 | 1.20 | 0.90 | 0.84    | 0.92           | 0.86 | 1.54 | 0.75 |     |
|       |       | 1.0       | 1.28           | 1.05 | 0.87 | 0.79 | 1.02 | 0.75 | 0.98    | 0.64           | 0.81 | 2.11 | 0.70 |     |
|       |       | 0.1       | 1.21           | 1.28 | 0.70 | 0.80 | 1.04 | 0.75 | 0.87    | 0.75           | 0.80 | 1.91 | 0.87 |     |
|       | 1.6   | 10        | 1.25           | 1.50 | 0.62 | 0.62 | 1.25 | 0.52 | 0.80    | 0.77           | 1.00 | 1.57 | 1.08 |     |
|       |       | 1.0       | 1.28           | 1.05 | 0.87 | 0.79 | 1.02 | 0.75 | 0.98    | 0.64           | 0.81 | 2.10 | 0.70 |     |
|       |       | 0.1       | 1.11           | 1.11 | 1.01 | 0.75 | 0.92 | 0.63 | 1.18    | 0.71           | 0.83 | 1.74 | 0.97 |     |
|       | 2.0   | 10        | 1.06           | 1.58 | 0.73 | 0.61 | 0.86 | 0.32 | 1.87    | 0.90           | 0.80 | 1.01 | 1.20 |     |
|       |       | 1.0       | 1.09           | 1.49 | 0.75 | 0.67 | 0.80 | 0.23 | 2.25    | 1.03           | 0.55 | 1.00 | 1.13 |     |
|       |       | 0.1       | 1.01           | 1.68 | 0.65 | 0.66 | 1.14 | 0.41 | 1.47    | 0.63           | 0.93 | 1.37 | 1.05 |     |
|       | 3.0   | 10        | 0.98           | 1.51 | 0.85 | 0.64 | 0.35 | 0.15 | 2.60    | 0.75           | 0.38 | 1.02 | 1.75 |     |
|       |       | 1.0       | 0.94           | 1.36 | 0.79 | 0.92 | 0.56 | 0.24 | 2.40    | 0.83           | 0.40 | 0.77 | 1.78 |     |
|       |       | 0.1       | 1.05           | 1.20 | 0.81 | 0.90 | 0.73 | 0.26 | 2.08    | 0.87           | 0.71 | 1.14 | 1.20 |     |
|       | 6.0   | 10        | 0.47           | 2.37 | 0.69 | 0.44 | 0.00 | 0.00 | 5.58    | 0.13           | 0.00 | 0.11 | 1.15 |     |
|       |       | 1.0       | 1.00           | 1.64 | 0.68 | 0.66 | 0.24 | 0.12 | 2.59    | 1.00           | 0.13 | 0.84 | 2.08 |     |
|       |       | 0.1       | 1.03           | 1.52 | 0.80 | 0.64 | 0.32 | 0.15 | 2.69    | 1.09           | 0.30 | 0.69 | 1.74 |     |
|       | 10    | 10        | 0.40           | 2.65 | 0.56 | 0.39 | 0.00 | 0.00 | 4.63    | 0.21           | 0.00 | 0.19 | 1.98 |     |
|       |       | 1.0       | 0.70           | 1.57 | 0.74 | 0.96 | 0.04 | 0.03 | 3.98    | 0.53           | 0.00 | 0.29 | 2.11 |     |
|       |       | 0.1       | 1.12           | 1.56 | 0.56 | 0.75 | 1.51 | 0.20 | 1.98    | 0.70           | 0.72 | 0.42 | 1.45 |     |
|       | 30    | 10        | 0.70           | 2.58 | 0.45 | 0.25 | 0.00 | 0.00 | 2.27    | 0.71           | 0.00 | 0.06 | 3.94 |     |
|       |       | 1.0       | 1.13           | 2.36 | 0.15 | 0.35 | 1.20 | 0.18 | 2.01    | 0.46           | 1.49 | 0.20 | 1.43 |     |
|       |       | 0.1       | 1.25           | 1.18 | 0.69 | 0.87 | 1.46 | 0.36 | 1.01    | 1.27           | 0.82 | 0.51 | 1.54 |     |
|       | 3.6   | 10        | 0.86           | 1.47 | 0.91 | 0.75 | 0.09 | 0.00 | 4.41    | 0.27           | 0.00 | 1.02 | 1.21 |     |
|       |       | 1.0       | 0.77           | 2.20 | 0.47 | 0.53 | 1.05 | 0.25 | 1.26    | 0.76           | 0.43 | 1.58 | 1.67 |     |
|       |       | 0.1       | 0.91           | 1.46 | 0.76 | 0.86 | 0.29 | 0.06 | 4.03    | 0.34           | 0.14 | 0.90 | 1.20 |     |
| 4.8   | 10    | 1.07      | 1.62           | 0.64 | 0.66 | 0.02 | 0.00 | 4.74 | 0.08    | 0.00           | 0.68 | 1.47 |      |     |
|       | 1.0   | 0.73      | 1.16           | 1.13 | 0.95 | 0.14 | 0.00 | 4.66 | 0.51    | 0.00           | 0.68 | 1.00 |      |     |
|       | 0.1   | 0.60      | 2.55           | 0.36 | 0.47 | 0.49 | 0.06 | 2.26 | 0.95    | 0.47           | 0.81 | 1.93 |      |     |
| 6.0   | 10    | 0.89      | 1.20           | 1.04 | 0.85 | 0.00 | 0.00 | 5.40 | 0.08    | 0.00           | 0.29 | 1.23 |      |     |
|       | 1.0   | 0.97      | 1.96           | 0.55 | 0.51 | 0.99 | 0.24 | 1.25 | 0.86    | 0.68           | 1.18 | 1.79 |      |     |
|       | 0.1   | 0.75      | 1.39           | 1.05 | 0.80 | 0.15 | 0.05 | 4.34 | 0.51    | 0.04           | 0.64 | 1.24 |      |     |
| 3     | 10    | 10        | 0.84           | 1.84 | 0.65 | 0.66 | 0.00 | 0.00 | 3.81    | 0.58           | 0.00 | 0.51 | 2.10 |     |
|       |       | 1.0       | 0.79           | 2.17 | 0.58 | 0.46 | 0.01 | 0.02 | 2.76    | 0.68           | 0.00 | 0.73 | 2.77 |     |
|       |       | 0.1       | 0.63           | 1.42 | 1.15 | 0.80 | 0.00 | 0.00 | 4.38    | 0.50           | 0.00 | 0.32 | 1.78 |     |
| 18    | 10    | 0.24      | 2.85           | 0.50 | 0.41 | 0.00 | 0.00 | 1.48 | 0.21    | 0.00           | 0.33 | 4.98 |      |     |
|       | 1.0   | 0.41      | 2.61           | 0.48 | 0.47 | 0.00 | 0.00 | 3.37 | 0.45    | 0.00           | 0.45 | 2.71 |      |     |
|       | 0.1   | 0.25      | 2.73           | 0.54 | 0.46 | 0.00 | 0.00 | 2.87 | 0.57    | 0.00           | 0.38 | 3.17 |      |     |
| 30    | 10    | 0.39      | 2.32           | 0.82 | 0.47 | 0.00 | 0.00 | 1.80 | 0.43    | 0.00           | 0.52 | 4.24 |      |     |
|       | 1.0   | 0.35      | 2.67           | 0.52 | 0.45 | 0.00 | 0.00 | 2.34 | 0.39    | 0.00           | 0.32 | 3.94 |      |     |
|       | 0.1   | 0.25      | 2.73           | 0.54 | 0.46 | 0.00 | 0.00 | 2.87 | 0.57    | 0.00           | 0.38 | 3.17 |      |     |
| 90    | 10    | 0.52      | 1.60           | 1.20 | 0.70 | 0.01 | 0.00 | 3.21 | 0.12    | 0.00           | 0.00 | 3.60 |      |     |
|       | 1.0   | 0.38      | 2.74           | 0.56 | 0.33 | 0.00 | 0.00 | 3.29 | 0.17    | 0.00           | 0.24 | 3.29 |      |     |
|       | 0.1   | 0.18      | 2.61           | 0.68 | 0.53 | 0.06 | 0.00 | 2.46 | 0.20    | 0.00           | 0.25 | 4.03 |      |     |

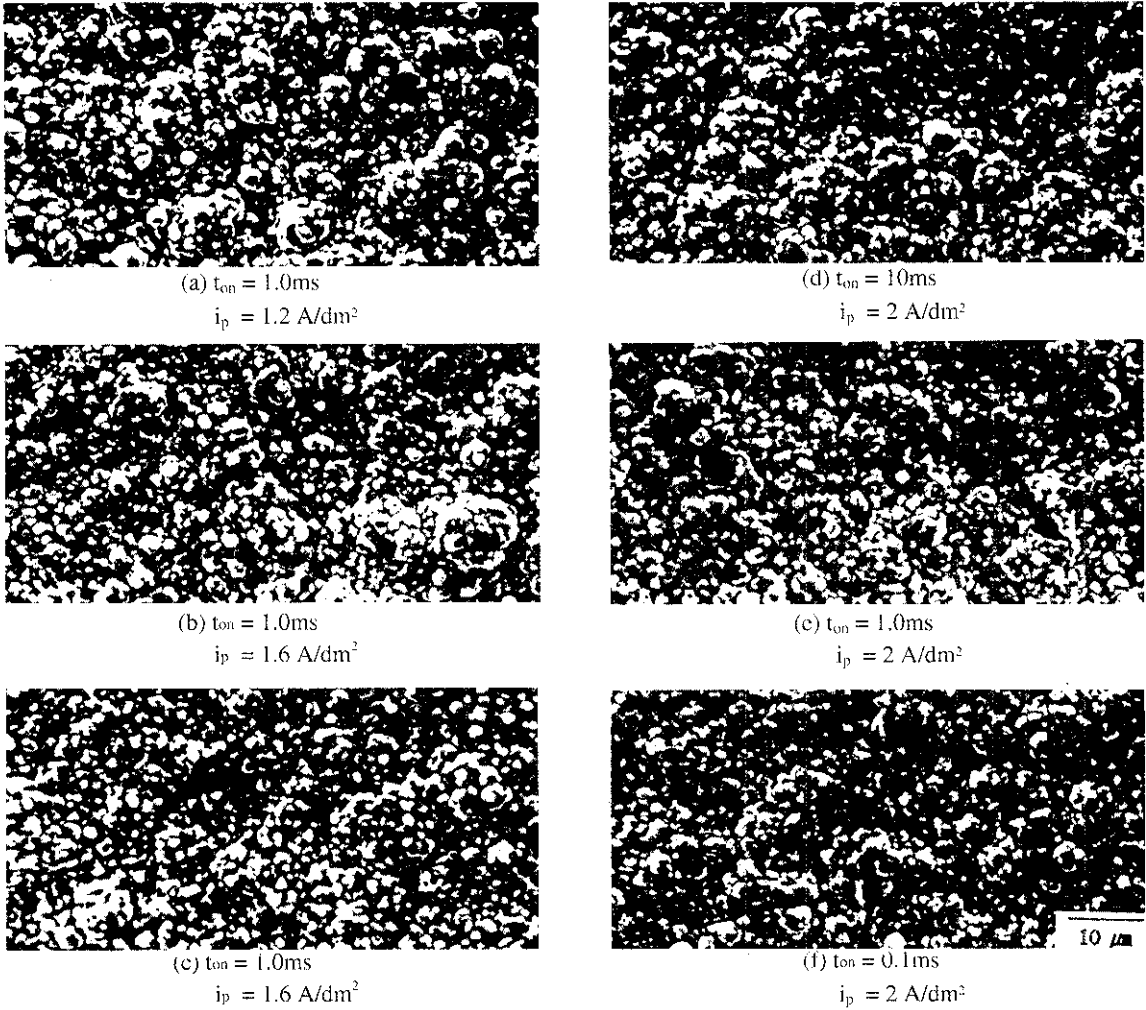


Fig. 7. Influence of preferred orientation on the morphology of S.E.M, Micrographs

( $i_m = 1A/dm^2$ ).

(a) - (c): Pb (111) + (200) Sn (112)

(d) - (f): Pb (200) + (111) Sn (220) + (112)

에서는 Fig. 7 (d-f)와 같이 대체로 둥근모양의 미세한 입상조직을 나타내었으나 둥근모양이 다소 불규칙한 경향을 보였다. 이때 전착층의 Pb상 및  $\beta$ -Sn상의 우선배향은 각각 (200) + (111) 및 (220) + (112) 혼합조직을 나타내었다.  $i_p$ 값이 보다 증가한 전해조건 ( $i_m=1A/dm^2$ )의 경우  $i_p=3-30A/dm^2$  ( $t_{on}0.1-1.0ms$ );  $i_m=3A/dm^2$ 경우  $i_p=3.6-10A/dm^2$ 에서 전착층의 Pb상 및  $\beta$ -Sn상의 우선배향은 각각 (200) + (111) 및 (220) + (321) 혼합배향을 형성하였고 이에 상응한 전착층의 표면조직은

Fig. 8(a-c)와 같이 불규칙한 모양의 미세한 입상조직을 나타내었다. 이 결과는 전착층의 두상이 각각 혼합배향을 형성함으로써 여러유형의 결정립들이 혼성된데 기인한 것으로 판단된다. 반면에 전착층의 Pb상이 현저한 (200)우선배향을 형성하고  $\beta$ -Sn상은 (220) + (321) 또는 (321) + (220)혼합조직을 형성한 전착층의 경우 ( $i_m=1A/dm^2$ ,  $i_p=6-30A/dm^2$ ,  $t_{on}=10ms$  및  $i_m=3A/dm^2$ ,  $i_p=18-90A/dm^2$ )는 Fig. 8(d-f)와 같이 불규칙한 모양의 조대한 결정립을 나타내었다. 이결과는 전착층의 우선배향의 형성

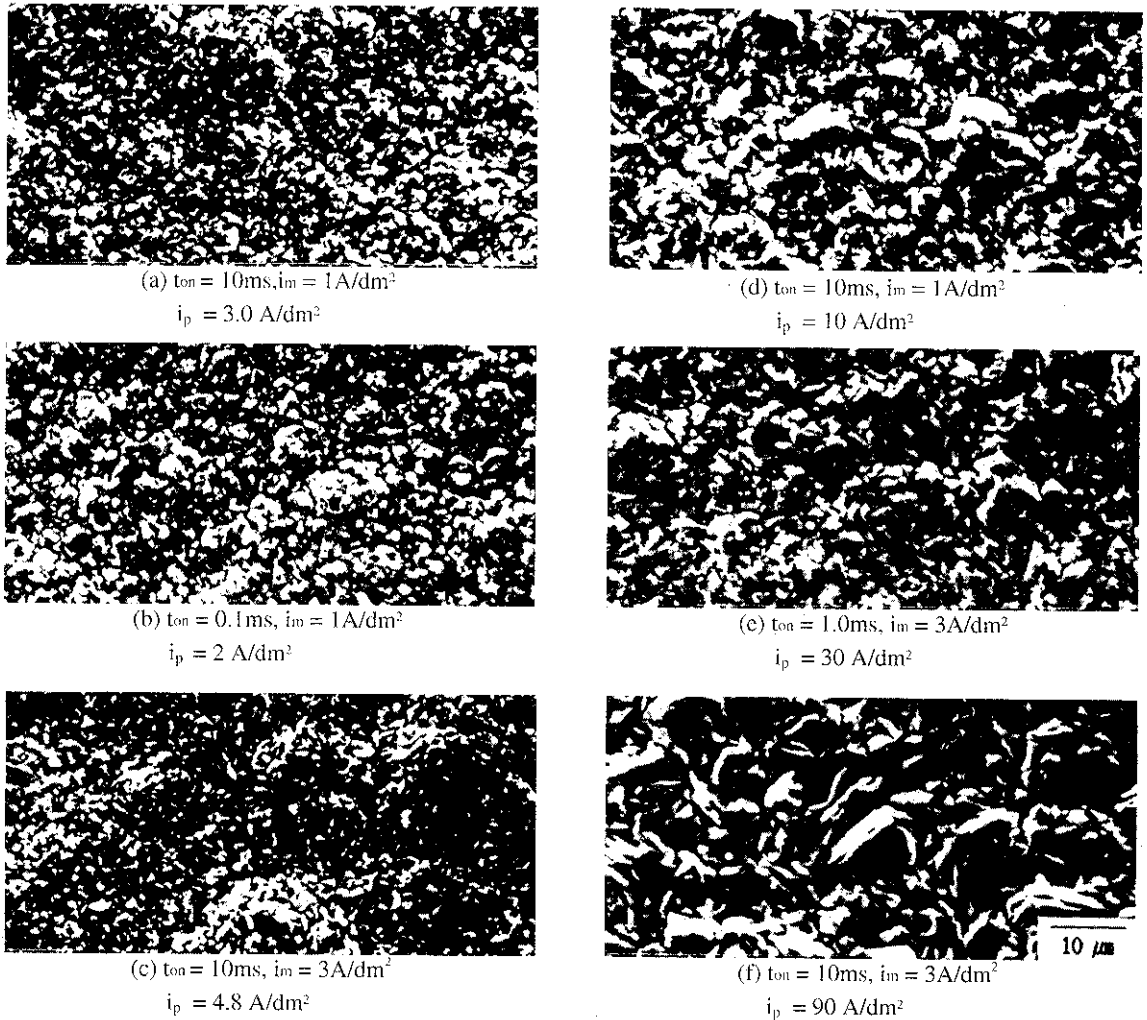


Fig. 8. Influence of preferred orientation on the morphology of SEM micrographs

(a) - (c): Pb (200) + (111) Sn (200) + (321)

(d) - (f): Pb (200) Sn (220) + (321) or (321) + (220)

이 비교적 현저하여 결정성장이 용이하며 동시에 off-time이 증가함으로써 흡착금속원자의 표면확산에 의한 결정성장이 촉진된 때문이라 생각된다. Puippe<sup>16)</sup>는 off-time이 결정립 성장과정중에 매우 활성이 있는 기간 (active period)이며 따라서 Cu 및 Au전착층에서 결정립성장이 이루어짐을 발표하고 있다. 평균전류밀도가 1A/dm<sup>2</sup>인 조건에서  $i_p$ 값이 6.30A/dm<sup>2</sup>범위로 증가한 경우를 제외하고는 전착층의 표면조직(또는 결정입도)에 미치는 on time의 영향은 적었다. 또한 duty cycle이 현저히 감소

된 조건 (Fig. 8(f))에서는 유효결정립도 (effective crystallite size)가 현저히 증가됨을 알 수 있었다. 이결과를 duty cycle감소에 따른 off-time의 현저한 증가로 인하여 표면확산에 의한 결정성장이 촉진된 때문이라 판단된다.

#### 4 결 론

1) 음극전류효율은 최대전류밀도의 증가됨에 따라서 저하되었으며 최고전류밀도가 100-500A/dm<sup>2</sup>의

- 로 높은 조건<sup>6)</sup>에 비하여 다소 향상됨을 알 수 있었다. 또한 평균전류밀도의 증가 및 on-time이 길어짐에 따라 전류효율은 저하되었으며 duty cycle이 증가함에 따라서 전류효율은 증가하였다.
- 2) 음극과전압은 최대전류밀도가 증가함에 따라서 증가하였으며 평균밀도 ( $i_m$ )가  $1A/dm^2$ 에서  $3A/dm^2$  증가함에 따라서 다소 증가함을 알 수 있었다. 또한 duty cycle이 증가함에 따라 과전압은 감소하였다.
- 3) Pb-Sn합금의 Pb함량은 평균전류밀도 ( $i_m$ )가 증가함에 따라서 현저히 감소하였으며 D.C전해조건<sup>5)</sup>에 비하여 그 함량은 감소함을 알 수 있었다. 최고전류밀도 ( $i_p$ )가 낮은 범위 ( $1.2-6A/dm^2$ )를 제외하고는 최고전류밀도 및 on-time이 조성변화에 미치는 영향은 적었다. duty cycle이 증가함에 따라서 Pb함량은 완만히 증가하였다.
- 4) Pb-Sn합금전착층의 우선배향은 Pb상에서는 최고전류밀도가 증가함에 따라 (111) + (200) 혼합배향에서 (200) 결정이 보다 현저한 (200) + (111) 혼합조직 및 (200) 우선배향의 순서로 변화되었다.  $\beta$ -Sn상은 최대전류밀도의 증가에 따라 (112) → (220) + (112) → (220) + (321) → (321) + (220) 배향으로 변화되었다.
- 5) Pb-Sn합금의 표면조직은 우선배향과 밀접한 연관성을 나타내었으며 우선배향의 변화함에 따라서 둥근모양의 미세한 유효결정립과 불규칙한 모양의 입상조직을 각각 형성하였다. 최대전류밀도가 증가하고 on-time이 길어질수록 결정립 크기는 다소 조대화되었으며 평균전류밀도의 영향은 미소하였다.

## 참 고 문 헌

1. J. Evans, *Electroplating and Metal Finish*, June(1972) 29-31
2. W. Blum and H. E. Haring, *Trans. Electrochem. Soc.*, 40 (1921) 287
3. A. A. Waston, *AES 9th Symposium on plating in electronics industry*, Feb. (1982) 16-17
4. A. Knodler, J. Raub and E. Raub, *Metaloberflache*, 39 (1), (1985) 21-25
5. G. C. Ye, S.J.Cho, Y. W. Kim, K. S. Kim, *J. of Metal Finish Soc. of Korea* 22 (4), (1989) 168-178
6. G. C. Ye and Y. W. Kim, *J. of Metal Finish Soc. of Korea* 22 (4), (1989) 197-214
7. G. C. Ye and Y. W. Kim, *J. of Metal Finish Soc. of Korea* 22 (4), (1989) 207-214
8. J. Cl. Puippe and N. Ibl, *Plating and Surf. Finish*, 67 (6), (1980) 68
9. A. Knodler, *Galvanotech.*, 68 (1977) 383
10. J. M. Locarnini and N. Ibl, *AES 2nd Intern. Pulse Plating Symp.*, Oct (1981) 197-214
11. K. Hosokawa, Y. Tsuru and T. Hayashi, *ASE 2nd Intern. Pulse Plating Symp.*, Oct., (1981) 6-7
12. Y. Fukumoto, Y. Kawashink and T. Hayashi, *Plating and Surf. Fin.* 73 (3), (1986) 62
13. I. Nenov, I. Gadshov, K. Pangarov, *Galvanotech*, 75, (1984) 1107
14. Y. Fukumoto and T. Hayashi, *ibid.*
15. G. C. Ye and D.N. Lee, *Proceedings of a Symp. by TMS-AIME*, Feb., (1981) 493-505
16. J. Cl. Puippe and F. Leaman, "Theory and Practive of Pulse Plating" *AESF Soc.*, (1986)