

## 피로인산염욕을 사용한 은-주석 합금도금층의 조성 및 현미경 조직

예길촌, 김용웅, 김진수

영남대학교 금속공학과

### Composition and microstructure of Silver-Tin alloy deposits from pyrophosphate bath

C. C. Ye, Y. U. Kim, and J. S. Kim

Dept. of Metallurgical Eng., Yeung Nam Univ., 712-749

#### Abstract

Composition and microstructures of Silver-Tin alloy deposits from a pyrophosphate bath were studied under the D.C. electrolysis conditions. Cathode current efficiency and throwing power of alloy deposits decreased with increasing current density. Tin content of Ag-Sn alloy deposits decreased noticeably with the current density and with decreasing pH. The preferred orientation of the deposits tended to change in sequence of (110)→(111)→(100) texture with increasing the cathode overpotential. The surface structure of alloy deposits showed the smooth surface structure with fine crystallites.

#### 1. 서 론

Ag-Sn 합금도금은 순은에 비교하여 변색방지 효과가 크고 경도 및 내마모성등이 보다 향상되어 전기접점재료로써 대체하기 위한 연구가 이루어져 왔다.<sup>1-3)</sup> Puippe등<sup>1)</sup>은 Pyrophosphate욕을 사용하여 Ag-Sn 합금층의 조성, 기계적성질 및 변색특성 등을 조사하였으며 Kubota등<sup>2,3)</sup>은 동일한 전해액의 경우 전착층의 전류효율 및 조성변화등을 연구한 바 있다. 또한 Leidheiser등<sup>4)</sup>은 Cyanide전해액을 사용한 Ag-Sn 전착층의 경우 Ag<sub>3</sub>Sn성분을 가진 합금이 연성이 좋고 내식성이 순은에 비하여 보다 우수함을 조사하였다. 그러나 전해조건의 변화에 따른 Ag-Sn합금의 우선배향 및 현미경조직의 변화에 대한 연구가 부족한 실정

이다.

본 연구에서는 피로인산염욕을 사용하여 Ag-Sn 합금을 전해하고 전해조건(전류밀도, 온도, pH 등)의 변화에 따른 합금층의 조성 및 균일 전착성을 조사하였다. 또한 합금층의 우선배향과 현미경조직에 미치는 전해조건의 영향을 밝히려 하였다.

#### 2. 실험방법

Ag-Sn합금 전해액의 조성 및 전해조건은 Table. 1과 같다. 전류밀도는 1-10mA/cm<sup>2</sup>범위에서 변화시키고 전해액온도는 20℃ 및 30℃로 변화시켜 그 영향을 조사하였다. 전해시의 음극은 동박막이 붙어있는 PCB(3×3cm)를 탈지 및 산

Table 1. Bath Compositons and Electrolysis Conditions

Compositon	Conc. (g/L)	Electrolysis Condition
KAg(CN) <sub>2</sub>	18.51	Current Density : 1.0, 3.0, 6.0, 10.0(mA/cm <sup>2</sup> )
Sn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	51.68	Temperature : 20°C, 30°C, pH : 8, 9, 10
K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	198.21	Stirring rate : 200rpm
KCN	15.00	Anode : 99.99% Ag sheet
NaBO <sub>3</sub>	10.00	Cathode : Copper sheet (3×3cm)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2ml	Bath volume : 500mL

세(5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액)한 후 사용하였으며 양극은 고순도의 은박판(3×4cm)을 소모전극으로 하여 전해하였다. 이때 전해액의 교반은 rod-bar 형태의 교반기를 사용 일정속도로 시행하였다.

합금의 조성은 원자흡광분석법 및 I.C.P.를 이용하여 분석하였으며 음극전류효율, 음극과전압 및 균일전착성은 선행연구<sup>5)</sup>와 동일한 방법으로 측정하였다. 합금전착층의 표면조직은 S.E.M.(ISI-SS 130)을 사용하여 2000배의 배율로 관찰하였으며 우선배향은 X-선 회절장치(Shimadzu Model IV, Cu-K $\alpha$ )를 사용하여 측정 결정하였다.<sup>6)</sup>

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3. 1. 음극전류효율, 음극과전압 및 균일전착성

음극전류효율은 전류밀도가 1-10mA/cm<sup>2</sup> 범위에서 증가함에 따라서 Fig. 1에서 보는 바와 같이 91-79% 범위에서 감소하였다. 또한 pH값이 8-10범위에서 pH가 증가함에 따라서 음극전류효율은 다소 증가하였으며 전류밀도가 3.0mA/cm<sup>2</sup> 이상의 조건에서 pH 증가에 따른 효율의 증가 경향이 보다 뚜렷하였다. 반면에 20-30°C의 온도 범위에서 그 효율에 미치는 온도의 영향은 거의 없었다. 음극전류효율은 전류밀도가 증가함에 따라서 수소 과전압 보다 금속의 과전압이 더 크게 증가됨으로 수소 발생량이 더 많아지게 되고<sup>7)</sup> 따라서 그 효율은 감소된 것으로 생각된다. Kubota<sup>2)</sup>의 경우도 Ag-Sn 합금도금에서 전류밀도가 5-25mA/cm<sup>2</sup> 범위에서 증가함에 따라 그 값이 95-73% 범위에서 저하됨을 발표하여 본 실험결과와 유사한 경향을 나타내었으나 pH의 변화는 전류효율에 영향이 거의 없다고 발표하여 본 실험결과와는 다소 상이함을 나타내었다.

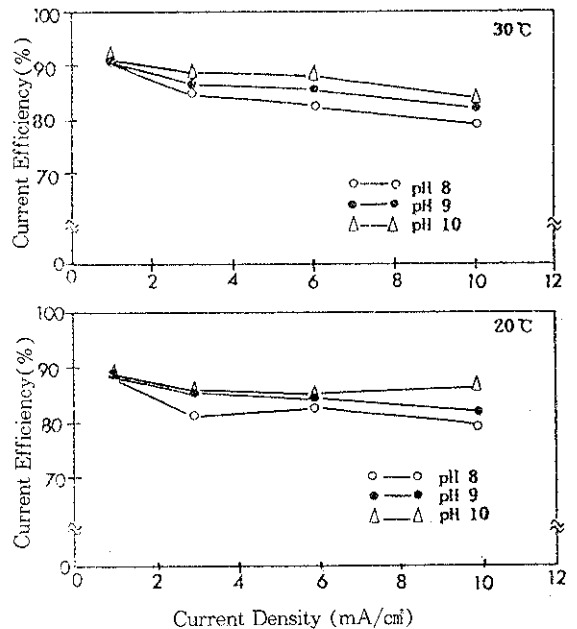


Fig. 1. The change of the current efficiency of Ag-Sn alloy deposits according to the electrolysis conditions.

음극과전압은 전류밀도가 1-10mA/cm<sup>2</sup> 범위에서 증가함에 따라서 Fig. 2에서 보는 바와 같이 30mV-450mV 범위에서 현저히 증가하였으며, 특히 pH값이 낮은조건(pH8)에서 그 증가 경향이 현저하였다. 또한 전해온도가 30°C에서 20°C로 낮아짐에 따라서 음극과전압은 증가하였다. 이들 결과는 전류밀도의 증가 및 온도의 감소에 따라서 확산과전압이 증가된때 기인한 것<sup>7)</sup>으로 생각된다. 반면에 pH가 8-10 범위에서 증가함에 따라서 음극과전압은 감소하였으며 전류밀도가 6mA/cm<sup>2</sup> 이상인 조건에서 그 감소율은 보다 뚜렷하였

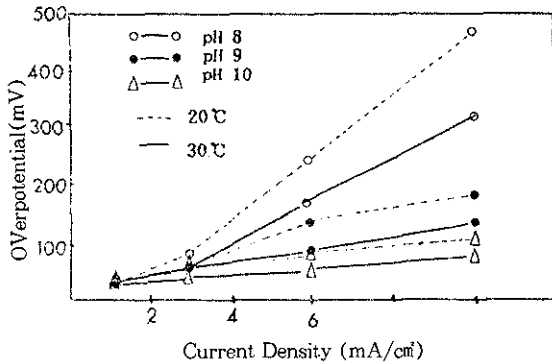


Fig. 2. The change of the cathode overpotential of Ag-Sn alloy deposits according to the electrolysis conditions.

다. pH의 증가에 따른 음극과전압의 저하는 금속 이온의 전착이 보다 용이해짐을 의미하며 pH의 증가에 따라서 음극전류효율이 향상된 본 실험결과와 일치하였다.

본 합금층의 균일전착층은 전류밀도가 증가함에 따라 Fig. 3에서 보는 바와 같이 67~36% 범위에서 현저히 저하되었다. Kubota<sup>2)</sup>의 경우도 Ag-Sn 합금도금에서 전류밀도가 5~25mA/cm<sup>2</sup> 범위에서 증가함에 따라서 그 값이 저하됨을 발표하였으며 본 결과와 일치된 경향이였다. 그러나 온도가 20°C에서 30°C로 증가함에 따라서 그 값은 4~6%정도 향상 되었으며 pH의 영향은 거의 없음을 알 수 있었다. Ye<sup>5)</sup>등은 Pb-Sn 합금전해시 온도가 증가함에 따라서 균일전착성이 다소 향상됨을 조사한 바 있다.

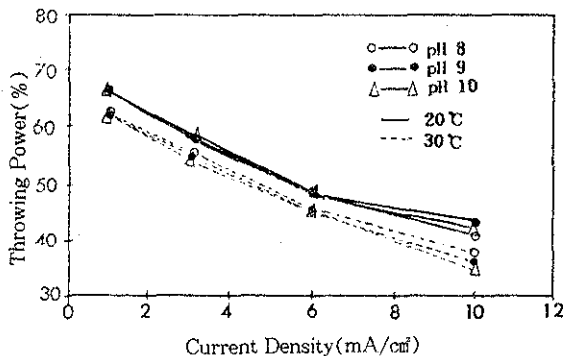


Fig. 3. The change of the throwing power of Ag-Sn alloy deposits according to the electrolysis condition.

### 3. 2. 합금층의 조성

Ag-Sn 합금의 Sn함량은 전류밀도가 1~10mA/cm<sup>2</sup> 범위에서 증가함에 따라서 Fig. 4와 같이 5~16% 범위에서 감소되었다. 이 결과는 전류밀도가 증가함에 따라서 Ag-Sn 합금의 석출전위가 주석이온의 석출전위 보다 은이온의 석출전위에 보다 접근되고<sup>3)</sup> 따라서 보다 귀한 Ag성분이 우선적으로 석출된데 기인한 것으로 판단된다. Puippe<sup>1)</sup>은 Ag-Sn 합금전착의 기구가 확산제어되는 정상형(Regular Type)이 아니고 전착과정이 음극석출전위에 의해서 지배되는 비정상형 형태임을 발표한 바 있다. 그러나 Puippe<sup>1)</sup> 및 Matsushita<sup>8)</sup>은 각각 인산염욕 및 시안욕을 사용한 Ag-Sn 합금전해의 경우 전류밀도가 변화됨에 따라서 합금층의 Sn성분이 거의 변화되지 않음을 발표하였으며 본 결과와 상이한 경향을 나타내었다. 한편 합금의 Sn함량은 pH가 10에서 8로 낮아짐에 따라서 감소되었다. Kubota<sup>2,3)</sup>의 경우도 pH가 낮아짐에 따라서 Sn함량이 감소함을 발표한 바 있으며 이 결과는 pH가 낮아짐에 따라서 유리된 P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> 이온이 가수분해 되어 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 상태

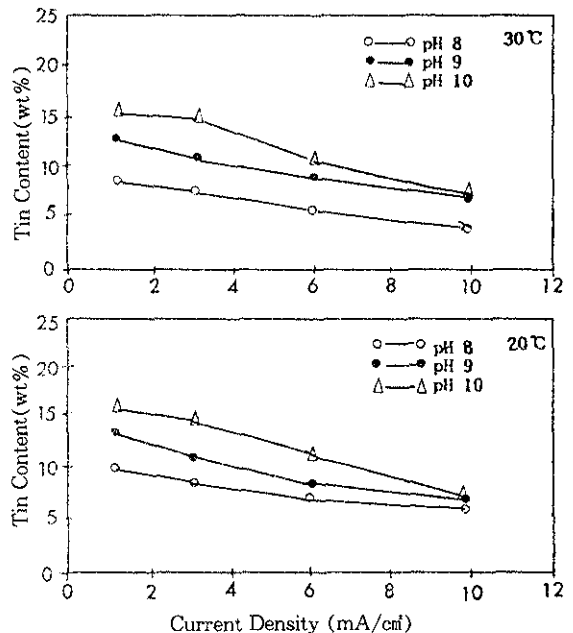


Fig. 4. The change of the composition of Ag-Sn alloy deposits according to the electrolysis conditions.

로 존재함으로써 옥층의 금속 착이온의 화학적 성질에 영향을 미치는데 기인한 것으로 해석하였다. 또한 전해온도가 20℃에서 30℃로 증가함에 따라서 합금전착층의 Sn함량은 다소 감소되는 경향을 나타내었다. 이 결과는 온도상승에 따라서 확산층 내에 금속이온의 공급이 많아지고 동시에 보다 귀한 Ag 이온이 우선적으로 전착된 때문이라 판단된다. Kubota<sup>3)</sup>의 경우도 Ag-Sn 합금전해에서 본 결과와 동일한 경향임을 조사할 바 있다.

### 3. 3. 전착층의 우선배향 과 현미경조직

전착층의 우선배향은 Table. 2 a,b에서 보는 바와 같이 대체로 전류밀도의 증가에 따라서 변화됨을 알 수 있었다. 낮은 전류밀도 조건 또는 낮은 음극과전압의 조건(30-60mV)에서는 (111)조직이 다소 혼성된 (110) 우선배향이 형성되었으며 전류밀도가 증가되거나 또는 음극과전압이 40-170mV 범위로 증가된 조건에서는 (100) 격자면이 다소 혼성된 (111) 우선배향으로 변화되었다. 음극과전압이 140-450mV 범위로 보다 증가된 높은 전류밀도의 전해조건에서는 (111) 집합조직이 약화되고 따라서 (100) 집합조직이 보다 우세한 (100)+(111) 혼합조직으로 변화되었다. pH 및 온도의 변화는 음극과 전압의 변화에 영향을 미침으로서 우선배향의 변화에 간접적인 영향을 미침을 알 수 있었다. Lee<sup>9)</sup>의 이론에 의하면 전착층의 우선배향은 결정의 격자표면에너지와 음극과전압의 상관관계에 의하여 결정됨으로서 FCC조직의 경우 낮은 과전압에서 격자표면에너지가 가장높은 (110)격자면의 결정이 우선적으로 성장하고 과전압의 증가에 따라서 우선배향은 (100)에서 (111)우선배향으로 변화됨을 설명하였다. 본 실험결과 우선배향의 형성은 낮은 음극과전압에서는 Lee의 이론으로 해석될 수 있었으나 음극과전압이 증가함에 따라서 우선배향이 (111)+(100)에서 (100)+(111)로 변화됨으로써 Lee의 이론으로 온전히 해석될 수 없었다.

Ag-Sn합금 전착층의 표면조직은 Fig. 5-Fig. 6에서 보는 바와 같았다. (110)격자면이 우세한 (110)+(111) 혼합배향이 형성된 낮은 전류밀도의 전해조건에서는 표면조직이 Fig. 5(a,b), Fig. 6(a)와 같이 불규칙하고 미세한 이끼형태(mossy

Table 2a. Texture coefficient of Ag-Sn alloy in D.C. plating.(20℃)

pH	C.D	(111)	(100)	(110)	(311)
8	1.0	1.11	0.42	2.29	0.60
	3.0	3.31	0.70	0.38	0.45
	6.0	1.65	1.42	0.30	0.82
	10.0	1.33	2.95	0.13	0.68
9	1.0	1.67	0.96	0.63	0.72
	3.0	2.37	0.59	0.24	0.33
	6.0	2.27	1.00	0.49	1.25
	10.0	1.56	2.10	0.92	1.43
10	1.0	0.62	0	4.07	0.59
	3.0	0.89	0	4.11	0
	6.0	0.97	0.64	2.52	0.89
	10.0	1.41	1.11	0.94	0.94

Table 2b. Texture coefficient of Ag-Sn alloy in D.C. plating.(30℃)

pH	C.D	(111)	(200)	(220)	(311)
8	1.0	1.07	0.25	1.71	1.15
	3.0	1.58	1.01	0.41	1.00
	6.0	2.14	0.99	0.23	0.35
	10.0	1.19	1.23	0.18	0.86
9	1.0	—	—	—	—
	3.0	0.90	0	3.11	1.00
	6.0	1.85	1.29	0.46	0.56
	10.0	1.18	1.77	0.59	0.82
10	1.0	1.14	0.79	1.63	0.84
	3.0	1.83	0.73	0.74	0.84
	6.0	2.76	0.19	0.08	0.34
	10.0	0.44	4.24	0	0.12

structure)을 나타내었다. 반면에 (111) 격자면이 우세한 (111)+(100) 혼합배향 또는 (100) 격자면이 우세한 (100)+(111) 혼합배향이 형성된 전해조건에서는 표면조직이 각각 Fig. 5(c), Fig. 6(b,c) 및 Fig. 5(d), Fig. 6(d)와 같이 미세한 입상결정조직을 나타내었다. 과전압이 증가된 조건에서는 결정립은 보다 미세화 되고 표면의 평활성이 더욱 향상되었다.

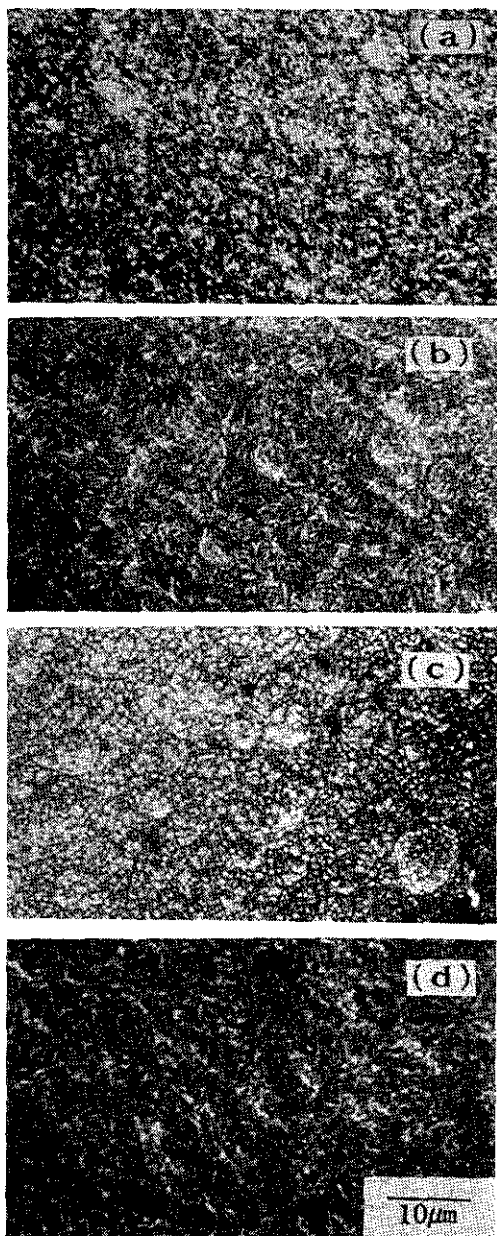


Fig. 5. Scanning electron micrograph of D.C. plated deposits. (20°C)

- (a) pH 10, 1.0mA/cm<sup>2</sup>, (110)+(111)
- (b) pH 10, 6.0mA/cm<sup>2</sup>, (110)+(111)
- (c) pH 9, 3.0mA/cm<sup>2</sup>, (111)+(100)
- (d) pH 8, 10.0mA/cm<sup>2</sup>, (100)+(111)

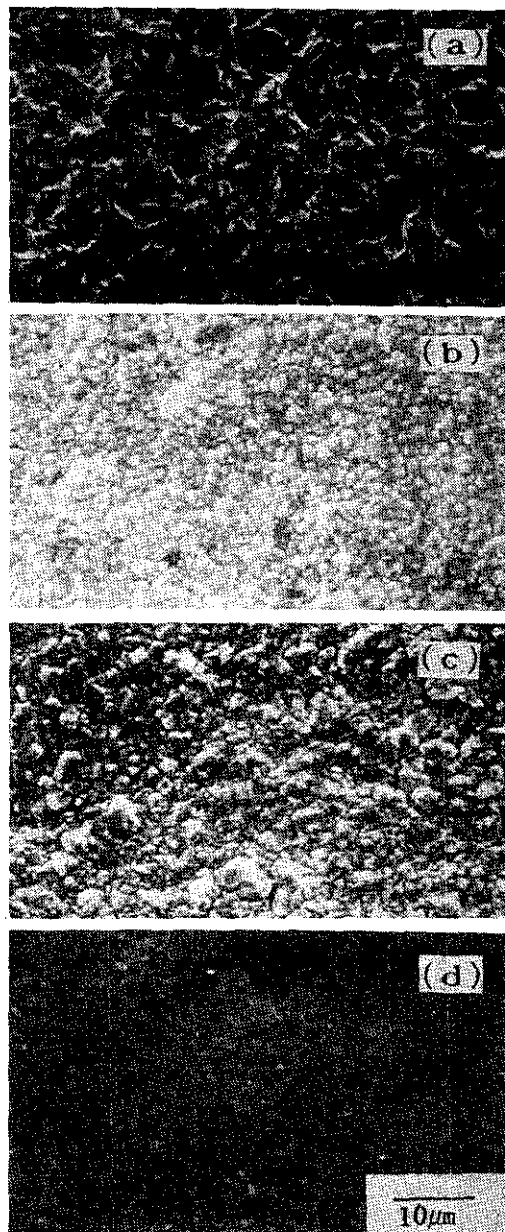


Fig. 6. Scanning electron micrograph of D.C. plated deposits. (30°C)

- (a) pH 10, 1.0mA/cm<sup>2</sup>, (110)+(111)
- (b) pH 8, 6.0mA/cm<sup>2</sup>, (111)+(100)
- (c) pH 10, 3.0mA/cm<sup>2</sup>, (111)+(100)
- (d) pH 10, 10.0mA/cm<sup>2</sup>, (100)+(111)

## 4. 결 론

1. 음극전류효율은 전류밀도의 증가 및 pH가 증가함에 따라서 감소하였다. 음극과전압은 전류밀도의 증가 및 pH의 감소에 따라서 30-450mV 위에서 현저히 증가하였으며, 전해온도가 20°C에서 30°C로 높아짐에 따라서 음극과전압은 감소하였다. 균일전착성은 전류밀도의 증가 및 온도의 저하에 따라서 67%-36% 범위에서 현저히 감소되었다.
2. 합금층의 Sn함량은 전류밀도의 증가 및 pH의 저하에 따라서 현저히 감소되었다. 전해온도가 20°C에서 30°C로 증가함에 따라서 주석의 함량은 미소하게 증가하였다. 따라서 본 합금의 전착과정은 음극석출전위에 의해 지배되는 비정상형 전해에 유사함을 알 수 있었다.
3. 전착층의 우선배향은 음극과전압의 증가에 따라서  $(110) + (111) \rightarrow (111) + (100) \rightarrow (100) + (111)$  혼합배향으로 변화되었으며 기존의 우선배향 형성이론에 부합되지는 않았다.
4. 전착층의 표면조직은 대체로 미세한 결정립의 평활한 조직을 나타내었으며 우선배향과 연관성이 있었다.  $(110)$  집합조직이 주로 된  $(110) + (111)$  혼합배향의 경우 표면조직은 미세한 mossy형상을 나타내었으며  $(111) + (100)$  또는  $(100) + (111)$  혼합조직의 경우는 미세한 입상결정의 표면조직을 나타내었다.

## 후 기

본 연구는 1991년도 한국과학재단이 RETCAM에 지원한 연구비에 의해 수행되었음.

## 참 고 문 헌

1. J.Cl. Puippe and W. Fluehmann : Plat. and Surf. Finish, 70 (1983) 46
2. N. Kubota and E. Sato : Electrochem. Acta, 30 (1985) 305
3. N. Kubota, T. Horikoshi and E. Sato : J. Met. Finish. Soc. Jap 34 (1983) 217
4. H. Leidheiser and A.R.P. Ghuman : J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 484
5. G.C. Ye, S.J. Cho and Y.U. Kim : J. Met. Finish. Soc. Korea, 22 (1989) 12
6. B.F.Rothschild and S.Ander : Plating, 56 (1969) 1241
7. E. Raub and H. Mull : Fundamentals of Metal Deposition, Elsevier Pub. Co. N.Y., (1969) 41, 115.
8. S. Matsushita : J. Met. Finish. Soc. Jap., 22 (1971) 60
9. G.C. Ye and D.N. Lee : Proc. of Symposium, by TMS-AIME Feb., 1981