

150°C에서 시효처리한 80Sn-20Pb 합금 도금층의 파괴특성에 전착조건이 미치는 영향

김정한, 서민석, 권혁상

한국과학기술원 재료공학과

Effects of Electrodeposition condition on the fracture characteristics of 80Sn-20Pb electrodeposits aged at 150°C

J. H. Kim, M. S. Suh, and H. S. Kwon

Dept. of Materials Sci. and Eng.,

Korea Advanced Institute of Science and Technology

Abstract

Alloy deposits of 80Sn-20Pb, electroplated on Cu-based leadframe alloy from an organic sulfonate bath were aged at 150°C to form intermetallic phases between substrate and deposit, and effects of the deposit morphology, influenced by deposition conditions, on the fracture resistance of the 80Sn-20Pb deposit aged at 150°C were examined. The growth rate of intermetallic compound layer on aging depended on the microstructure of deposit; it was fastest in deposit formed using pulse current in bath without grain refining additive, but slowest in deposit formed using dc current in bath containing grain refining additive in spite of similar structure with equivalent grain size. The grain refining additive incorporated in electrodeposit appears to inhibit diffusion of atoms on aging, resulting in slow growth of intermetallic layer in the thickness direction but substantial growth in the lateral one. Density of surface cracks that were occurring when samples were subjected to the 90°-bending test increased with increasing the thickness of intermetallic layer on aging. For the same aged samples, the surface crack density of the sample electrodeposited from a bath containing the grain refining additive was the least due to the inhibiting effect of the additive incorporated into the deposit during electrolysis on atomic diffusion.

1. 서 론

주석-납 합금도금은 내식성 뿐만 아니라¹⁾, 납 팽성이나 전기접점^{2,3)} 등의 특성이 우수하여 전기, 전자산업에서 connector, 단자 등의 접점 및 각종 리드프레임, 리드선 등의 부품 리드부, 그리

고 회로기판이나 배선 케이블 도체 등에 광범위하게 이용되고 있다.

주석-납 합금이 구리에 도금되었을 때 기지 금속인 구리와 의 계면에 Cu-Sn 금속간 화합물을 형성함으로써 강한 결합을 이룰 수 있게 되지만^{4,5)}, 이 금속간 화합물층은 취성이 높아 계면에서의 균

열이나 쪼개짐을 일으켜 기계적 파손의 원인이 될 수 있다. 최근에는 고집적 반도체 칩이 우주항공, 원자력, 자동차 등 여러 산업에 파급, 응용됨에 따라 고온의 극심한 분위기에 노출되는 경우가 증가하고 있어, 계면에서의 금속간 화합물 형성이 제품의 신뢰성을 떨어뜨린다. 이와 같은 중요성 때문에, Cu-Sn 금속간 화합물의 결정구조⁶⁻⁹⁾, 형상(morphology)¹⁰⁻¹⁶⁾, 접합부의 기계적 성질에 미치는 영향¹⁶⁻²⁰⁾, 땀납성에 미치는 영향^{14-16, 21, 22)} 등에 대해 많은 연구가 진행되어 왔으나, 대부분 60Sn-40Pb 조성 및 용융 응고 조직의 땀납 합금에 관한 것으로, 80Sn-20Pb 조성의 전해도금층에 대한 연구는 미미한 실정이다.

현재 개발된 구리계 리드프레임 재료는 합금에 따라 250~450°C의 고온까지 기계적 성질은 유지되지만 납땀성 향상을 위하여 리드프레임의 다리 부위에 도금한 주석-납 도금층에 균열이 일어나거나 벗겨지는 문제가 발생한다^{23, 24)}. 특히 주석-납 도금층의 파괴는 100°C 이상으로 온도가 올라갈수록 심하여, 현재 개발된 구리계 리드프레임 재료 대부분이 145°C에서 50시간 가열 후 90°C 각도로 굽히는 고온 굽힘(bending) 시험에서 주석-납 도금층에 균열이 일어난다²⁵⁾. 본 연구의 주 대상재료인 PMC-102의 경우 80Sn-20Pb 도금층이 145°C에서 48시간까지 가열한 경우 균열이 발생하지 않으나 50시간 이상 가열할 때 시편에 대부분 균열이 발생하는 것으로 알려졌다²⁴⁾. 그러나 도금조건을 개선하는 경우 주석-납 도금층의 고온 굽힘에 대한 파괴저항력이 상당히 증가하여 균열의 발생이 급격히 감소하는 것으로 확인되어, 도금층의 조직이 고온파괴저항성과 상관관계를 가질 것으로 예측되었다.

본 연구의 목적은 유기 슬론화육의 일종인 메탄 슬론화육을 사용하여 리드프레임용 합금 PMC-102에 80Sn-20Pb 도금시 펄스전류의 사용 및 용액 내에 입자미세화용 첨가제 투입 등 도금조건 변화에 따른 도금층의 조직 변화가 시효처리한 도금층의 파괴저항성에 미치는 영향을 조사하고, 도금층의 파괴기구를 규명하는 것이다.

2. 실험방법

2.1 재료 및 도금 조건

본 연구에 사용된 음극재료는 (주)풍산금속으로부터 제공받은 리드프레임용 구리계 합금 PMC-102로, 압연후처리 T. A.(Tension Annealing) 공정을 거친 두께 0.3mm의 판재이며, 그 공칭 조성은 Table 1에 나타내었다. 양극재료로는 Motorola Korea로부터 제공받은 20wt%Pb를 함유한 주석-납 땀납 합금을 사용하였다.

본 연구에서 사용된 전처리과정과 도금장치는 전에 부식학회지에 기고한 논문²⁶⁾에서 자세히 설명되었다.

입자미세화용 첨가제를 함유하지 않은 용액에서 주석과 납의 질량비 80:20을 목표조성으로 한 Sn-Pb 합금도금은 Table 2의 Bath A에 나타낸 것과 같이 용액 내 납 함량을 28%로 한 메탄 슬론화 용액에서 전류밀도 10A/dm²의 직류도금과 Table 3과 같은 조건의 펄스도금으로 행하였으며²⁶⁾, 입자미세화용 첨가제를 함유한 용액(Table 2의 Bath B)에서는 용액 내 납 함량을 21%로 낮추고 직류 8A/dm²의 전류밀도로 도금하여 80:20의 Sn-Pb 도금층을 얻었다.

Table 1. Nominal Composition of the PMC-102 (wt.%)

Cu	Ni	Si	P
bal.	1.5	0.3	0.03

Table 2. Bath Composition of 80Sn-20Pb Plating

Chemicals	Composition	
	Bath A	Bath B
Pb ²⁺ (from TALIN NF LEAD 200)	11g/ℓ	7.4g/ℓ
Sn ²⁺ (from TALIN NF TIN 300)	28g/ℓ	28g/ℓ
CH ₃ SO ₃ H (from TALIN NF ACID #1 + TALIN NF TIN 300)	103g/ℓ	103g/ℓ
Additive (TALIN HSM 96)		60ml/ℓ

Table 3. Conditions of Pulse Plating

Duty Cycle, %	Pulse Frequency, Hz				Current Density, A/dm ²	
	10	25	50	100	Peak	Average
	Pulse Times(On/Off), msec.					
10	10/90	4/36	2/18	1/9	100	10
20	20/80	8/32	4/16	2/8	50	10
40	40/60	16/24	8/12	4/6	25	10
80	80/20	32/8	4/16	8/2	12.5	10

2. 2 PMC-102의 음극분극시험과 도금층의 미세 조직관찰

설정된 80Sn-20Pb 도금용액(Table 3)에서 주석과 납의 전착 거동을 예측하기 위하여, PMC-102를 SiC 연마지 #2000까지 연마한 후 음극분극시험을 행하였다. 음극분극시험 시, 대전극은 질량비 20%의 주석-납 합금을, 기준전극은 칼로넬 전극을 각각 사용하였으며, 전위 주사속도는 0.5mV/s로 하였다.

전류밀도, 전류의 형태, 첨가제의 첨가유무 등의 도금변수 변화에 따른 도금층 표면의 형상 변화는 SEM으로 관찰하였다.

2. 3 시효처리시험

Sn-Pb 도금층의 파괴저항성에 도금층의 결정립의 크기가 미치는 영향을 알아보기 위하여 첨가제를 넣지 않은 용액(Table 2의 Bath A)에서 조대한 결정립의 도금층을 얻게하는 직류도금조건²⁶⁾과 미세한 결정립의 도금층을 얻게하는 duty cycle 10%, 10Hz의 펄스도금조건²⁶⁾에서 도금한 시편들에 대해 구리계 지지 합금과 도금층사이에 금속간화합물을 형성하기 위한 시효처리후 고온파괴특성에 대한 시험을 행하였다. 또한 첨가제가 미치는 영향도 알아보기 위하여 duty cycle 10%, 10Hz의 펄스도금조건에서 얻어진 도금층 조직과 비슷한 크기의 결정립을 얻게하는, 첨가제를 넣은 용액(Bath B)에서의 직류도금조건²⁶⁾에서 도금한 시편에 대해서도 시효처리후 고온파괴특성에 대한 시험을 행하였다. 시효처리는 진공처리 후 아

르곤 가스를 상압까지 불어넣은 관상로(tube furnace)에 시편을 넣은 후 150°C에서 1, 3, 5일간 행하였다.

시효처리 후의 금속간 화합물의 두께는 각 시간별로 시효처리한 시편의 단면조직(cross-section)을 에폭시로 마운팅하여 다이아몬드 페이스프로 1 μ m까지 연마한 후, SEM으로 관찰하여 측정하였고, 펄스도금을 한 후 5일간 시효처리한 시편에 대해서는 EDS(Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) profile을 SEM사진위에 나타내었다.

또한 시효처리 후의 도금층의 파괴 저항성을 알아보기 위해 각 시간별로 시효처리한 시편을 90°로 굽힌 다음 도금층의 표면을 SEM으로 관찰하여 균열의 발생빈도를 측정하였다.

PMC-102와 Sn-Pb 도금층 사이에 형성되는 금속간 화합물 η' 상의 형상을 관찰하기 위하여 시효처리를 거친 시편을 60°C의 10g NaOH+7g Ortho-Nitrophenol+100g 증류수 용액에서 20초간 에칭하여 Sn-Pb 도금층을 제거한 후 η' 상의 표면조직을 SEM으로 관찰하였다.

2. 4 도금층의 금속간화합물의 우선배향

도금층의 금속간화합물의 우선배향은 Rigaku D/MAX-RC, 12kW (Cu-K α) 장비를 사용하여 30kV, 100mA 조건에서 X선 회절시험을 행한 후 다음의 식으로 정의되는 집합조직 계수(Texture Coefficient, T.C.)로써 표현하였다²⁷⁾.

$$T.C(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left(\frac{1}{n} \sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right)^{-1}$$

여기서 $I(hkl)$ 과 $I_o(hkl)$ 은 각각 시험시편 및 표준 분말시편에 대한 (hkl) 격자면의 X선 적분 강도(integrated intensity)이며, n 은 계산에 고려된 회절격자면의 총수이다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 도금조건이 도금층의 미세조직에 미치는 영향

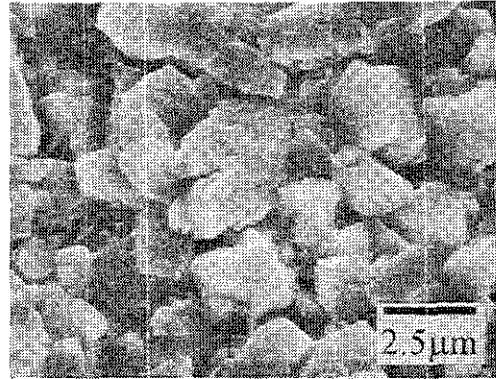
도금층의 조직은 전해액의 조성, 전류밀도, 전류의 형태등에 의하여 결정된다. Fig. 1은 첨가제를 함유하지 않은 용액(Bath A)에서 직류전류, duty cycle 10%, 10Hz 조건의 펄스전류, 첨가제를 함유한 용액(Bath B)에서 직류전류에 의하여 도금된 80Sn-20Pb 도금층의 표면조직을 보여준다.

첨가제를 함유하지 않은 용액(Bath A)에서 직류 도금후 얻어진 도금층의 미세조직은 조대하고 각진 형상임에 반하여, 첨가제를 함유한 용액(Bath B)에서 직류 도금후 얻어진 도금층의 미세조직은 매우 미세하고 둥근 형상을 나타내고 있어 용액 내의 첨가제 유무에 따라 표면 조직이 다르게 나타남을 알 수 있다. 도금층의 입자크기는 도금시 음극과전압과 관련되는데, Erdey-Gruz와 Volmer²⁶⁾의 고전적 핵생성 이론에 의하면, 식 (1)과 (3)에 보이는 바와 같이 전극 표면에 생성된 핵이 안정하게 성장하기 위한 임계반경 r_c 가 결정화과전압 η_k 의 역수에 비례하고 핵발생속도 J 는 η_k 에 지수함수적으로 비례하기 때문에 음극과전압이 증가함에 따라 작은 결정핵이 그 성장속도에 비해 빠른 속도로 생성됨으로써 미세한 결정립의 도금층이 얻어진다.

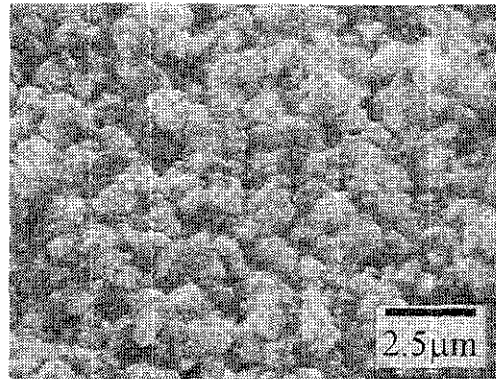
$$r_c = \pi h^3 \gamma / 6Ze\eta_k \dots\dots\dots(2)$$

$$J = K_1 \exp(-\Delta G^*/RT) = K_1 \exp(-K_2/\eta_k) \dots\dots(3)$$

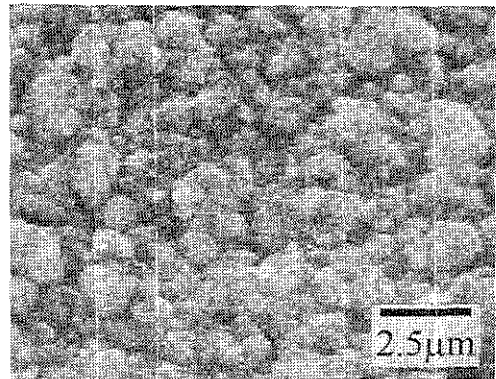
여기서, h 는 생성핵의 높이, γ 는 계면에너지, ΔG^* 는 임계 자유에너지 변화, K_1, K_2 는 상수이다. Fig. 2는 첨가제를 함유하지 않은 용액(Bath A)과 첨가제를 함유한 용액(Bath B)에서 PMC-102를 음극으로 한 음극 분극 시험 결과를 나타낸 것으로 동일한 음극전류밀도 10A/dm²에 대해



(a)



(b)



(c)

Fig. 1. SEM photographs of the Sn-Pb alloys electrodeposited at (a) 10A/dm² without additives(Bath A), (b) 10% duty cycle & 10Hz frequency without additives, and (c) 8A/dm² with additives (Bath B).

여 첨가제를 함유한 용액에서 Sn-Pb합금의 음극과전압이 첨가제를 함유하지 않은 용액에서보다

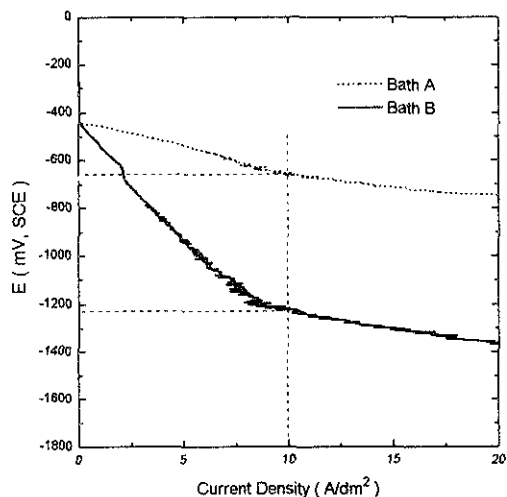


Fig. 2. Cathodic polarization curves for Sn+Pb plating bath without additive(Bath A) and with additive(Bath B)

500mV 이상 증가하였음을 알 수 있다. 그러므로 첨가제에 의한 이와 같은 결정립 미세화는 도금시 음극 과전압의 증가에 기인하는 것이다.

펄스도금에 의한 도금층의 표면조직은 duty cycle과 펄스주파수가 낮은 경우 첨가제를 함유한 용액에서 도금된 도금층과 유사하게 매우 미세하나 duty cycle 및 펄스 주파수의 증가에 따라 결정립이 조대화되면서 첨가제를 넣지 않은 용액에서 직류도금 후의 표면조직에 가까워지는 경향²⁶⁾을 보인다. 본 연구에서 duty cycle과 펄스주파수가 각각 10%, 10Hz로 낮은 펄스도금시 최대전류밀도(i_b)가 100A/dm²로 이에 상응하는 높은 음극과전압으로 인하여 미세한 도금층이 형성되었다.

3. 2 시효처리에 의한 금속간 화합물의 성장

주석과 납을 도금한 구리합금을 시효처리하면 구리기지과 도금층 사이에 금속간 화합물이 형성되는데, 시효 초기에는 η' (Cu₃Sn₅)상 만이 형성되며, 시효 시간의 증가에 따라 η' 층과 구리 기지와외 계면에서 ϵ (Cu₃Sn)상이 생성된다고 보고되고 있다.^{10-12, 14, 15, 20, 29-33)}. Fig. 3은 펄스도금한 시편을 150°C에서 5일간 시효처리 후 도금층단면을 EDS

element line profile로 나타낸 것으로 Cu는 두 개의 단계를 나타내면서 감소하고 있어, 구리 기지와 η' 상 사이에 Cu가 많이 함유된 ϵ 상이 형성되었음을 알수있다. Pb는 금속간화합물과 도금층사이에서 peak를 나타내면서 Pb-rich Zone을 형성하였는데, 이것은 Pb가 금속간화합물을 형성하기 위해 상호확산을 하는 Cu와 Sn과는 달리 확산에 참여하지 않고 금속간화합물과 도금층사이에 편석되었기 때문이다³⁴⁾.

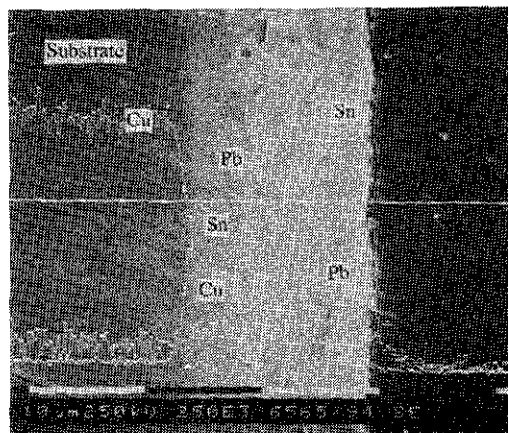


Fig. 3. Thickness of intermetallic compound layers formed during aging at 150°C in vacuum.

Fig. 4는 150°C에서 1, 3, 5일 간 시효처리 후 도금층의 단면 조직을 관찰하여 시효시간에 따른 도금층과 PMC-102사이 계면에 형성된 금속간 화합물 층의 두께를 나타낸 것으로 모든 시편에서 시효 시간의 증가에 따라 금속간 화합물의 두께가 거의 직선적으로 증가하는 경향이 나타났다. 그러나 금속간 화합물의 성장 속도는 도금 조건에 의한 도금층의 미세조직 변화에 따라 다르게 나타났는데, 첨가제를 함유하지 않은 용액(Bath A)에서 duty cycle 10%, 10Hz의 조건으로 펄스 도금한 경우가 가장 빠른 성장 속도를 보였다. 이는 펄스 도금의 특징인 높은 결정화 과전압으로 인해 미세한 결정립의 도금층이 얻어짐으로써, 조대한 결정립으로 이루어진 직류 도금층보다 금속간 화합물 형성에 필요한 주석의 입계 확산 경로가 훨씬 많아졌기 때

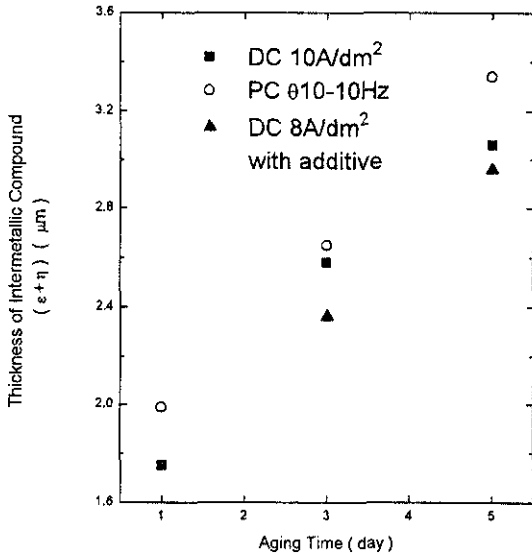


Fig. 4. Elemental EDS line profiles of 80Sn-20Pb alloy electrodeposited at 10% duty cycle & 10Hz frequency without additives, burned-in 150°C for 120hrs.

문으로 사료된다.

반면에, 첨가제를 함유한 용액에서 8A/dm²의 전류밀도로 직류 도금한 경우는 펄스도금시와 거의 비슷한 미세 결정립의 도금층을 보이면서도 금속간 화합물의 성장 속도가 가장 느리게 나타났는데, 이는 용액 중의 첨가제가 도금 시에 납, 주석과 함께 흡착되어 도금층의 입계에 쌓임으로써 시효처리 시 금속간 화합물 형성을 위한 주석의 입계확산을 방해하는 장벽 구실을 하였기 때문으로 사료된다.

1, 3, 5일 시효처리한 시편들의 도금층을 에칭하여 제거한 후 X선 회절 시험을 행하여, 그 중 직류도금한 시편에 대한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 도금 조건에 상관없이 모든 시편에서 η'상 뿐만 아니라 ε상도 150°C에서 1일 시효 처리했을 때부터 발견되고 있어³⁵⁾ ε상의 생성이 1일 시효 이전에 이루어졌음을 알 수 있으며 또한, 시효처리 시간의 증가에 따라 η'상에 의한 peak 강도가 증가하는 것으로 나타나 η'상의 두께가 증가함을 간접적으로 확인할 수 있다.

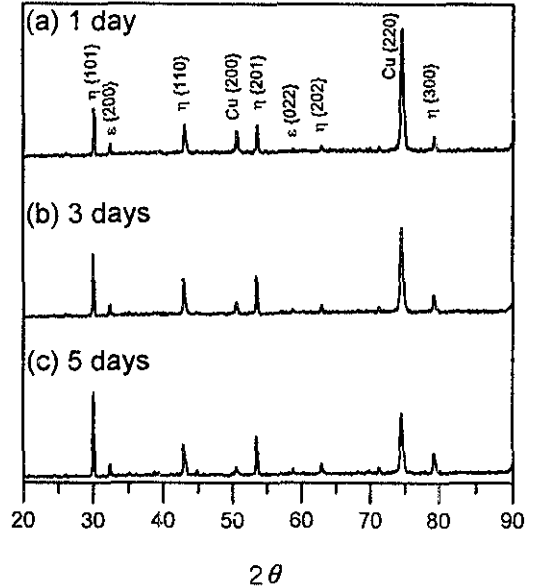
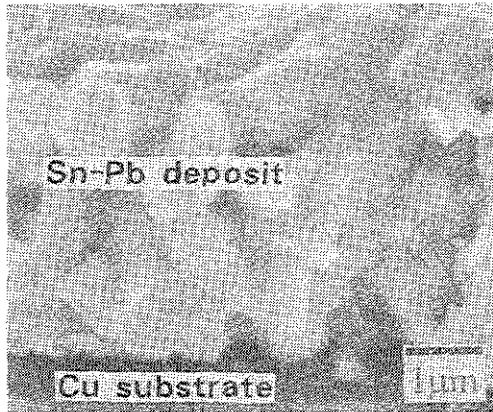


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of intermetallic compounds formed during aging at 150°C for (a) 1 day, (b) 3 days, and (c) 5 days. Original coating was 80Sn-20Pb alloy electrodeposited at 10A/dm² without additives.

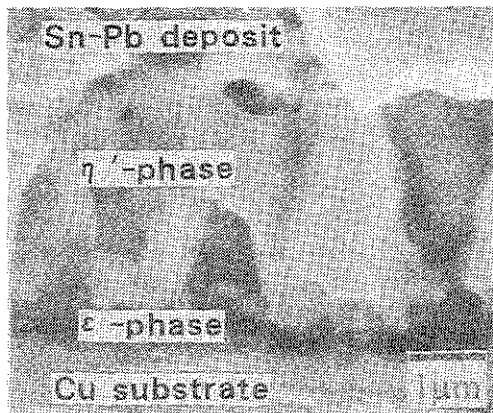
3.3 90°굽힘 시험

주석-납 도금층과 금속간 화합물의 파괴 양상을 조사하기 위하여, 주석-납을 도금한 후 시효처리 하지 않은 시편과 150°C에서 시효처리하여 금속간 화합물을 형성시킨 시편을 각각 180°까지 굽힘으로써 파단면을 관찰한 결과, Fig. 6에 보이는 바와 같이 금속간 화합물 중 η'상은 벽계 파괴 양상을 보였으며, 주석-납 도금층은 연성 파괴와 입계 파괴의 혼합 형태를 보였다. 그러나, ε상은 그 결정립 크기가 너무 작고 형성된 두께도 얇아, 파괴 양상을 관찰하기 어려웠다.

Fig. 7은 150°C에서 1, 3, 5일 간 진공 시효한 도금 시편들에 대해서 90°굽힘 시험한 후의 표면 균열 양상을 나타낸 것이다. 동일한 도금 조건 즉, 도금층의 표면 형상이 같은 시편들 내에서는 시효 시간의 증가에 따라 표면의 균열 발생 빈도가 증가하였으며, 같은 시효시간에서는 펄스 도금한 시



(a)



(b)

Fig. 6. SEM micrograph of fractured 80Sn-20Pb deposit;
 (a) as-plated,
 (b) aged at 150°C for 1 day.

편의 경우가 가장 높은 균열 발생 빈도를 보이고, 첨가제를 넣은 용액에서 직류도금한 시편의 경우가 가장 낮은 균열 발생 빈도를 보였다. 이러한 결과로부터, 90° 굽힘 시험에서 나타나는 도금층 표면의 균열 발생은 도금층과 PMC-102 사이의 계면에 형성된 금속간 화합물 층의 두께와 직접적인 관련이 있음을 알 수 있다.

그러나 첨가제가 함유된 용액에서의 도금 시편을 5일 시효처리한 경우의 펄스도금된 시편을 3일 시효 처리한 경우를 비교하였을 때, 금속간 화

합물 층의 두께는 전자의 경우가 더 크지만, 90° 굽힘 시험 시의 표면 균열은 후자의 경우가 더 심하게 발생하는 것으로 나타나, 굽힘 시험 시의 표면 균열 양상이 금속간 화합물의 두께에만 관련되는 것이 아니고 다른 추가적인 인자가 필요하다고 판단되었다. 이에 따라 금속간 화합물 층의 두께(t_1)를, 남아 있는 주석-납 도금층의 두께(t_2)로 나눈 값, t_1/t_2 를 이용하여 표면 균열 양상을 비교하여 본 결과, Fig. 8에 나타난 바와 같이 t_1/t_2 값이 클수록 90° 굽힘 시험에서의 도금층 표면 균열 발생 빈도가 증가하는 것으로 판명되었다.

3. 4 금속간 화합물의 형상 및 우선배향성

첨가제를 함유하지 않은 용액(Bath A)에서 직류전류, duty cycle 10%, 10Hz 조건의 펄스전류, 첨가제를 함유한 용액(Bath B)에서 직류전류에 의하여 도금된 각 시편들을 150°C에서 시효처리를 한뒤에 예칭하여 Sn-Pb 도금층을 제거한 후 η' 상(Cu_6Sn_5)의 표면조직을 SEM으로 관찰하였다. Fig. 9는 그 중 3일간 시효처리한 시편들의 사진이다. 도금층과 PMC-102 사이 계면에 형성되는 금속간 화합물 층 중의 η' 상의 결정립은 도금 용액의 차이에 따라 다른 형상을 보인다. 즉, 첨가제를 함유하지 않은 용액(Bath A)에서 직류 및 펄스 도금된 시편에 형성된 η' 상의 결정립은 비교적 둥근 모양임에 반하여, 첨가제를 함유한 용액(Bath B)에서 직류 도금된 시편에 형성된 η' 상은 각진 모양으로 나타났다. η' 상의 결정립도는 Fig. 10에서도 보이는 바와 같이 동일한 시효 처리 시간에서 비교할 때, 첨가제를 함유한 용액에서 도금된 시편의 경우가 가장 크고 그 다음으로 첨가제가 없는 용액에서의 펄스 도금 시편, 직류 도금 시편의 순으로 나타났다. 이러한 형상의 차이와 금속간 화합물의 우선배향과의 관련성을 조사하기 위하여 X선 회절 시험을 하여 그 중 3일간 시효처리한 시편들의 우선배향성을 Fig. 11에 나타내었는데, 1, 3, 5일간 시효처리한 모든 시편에서 특별한 우선배향은 없는 것으로 나타나 형상의 차이가 우선배향에 의한 것은 아니며, 그보다

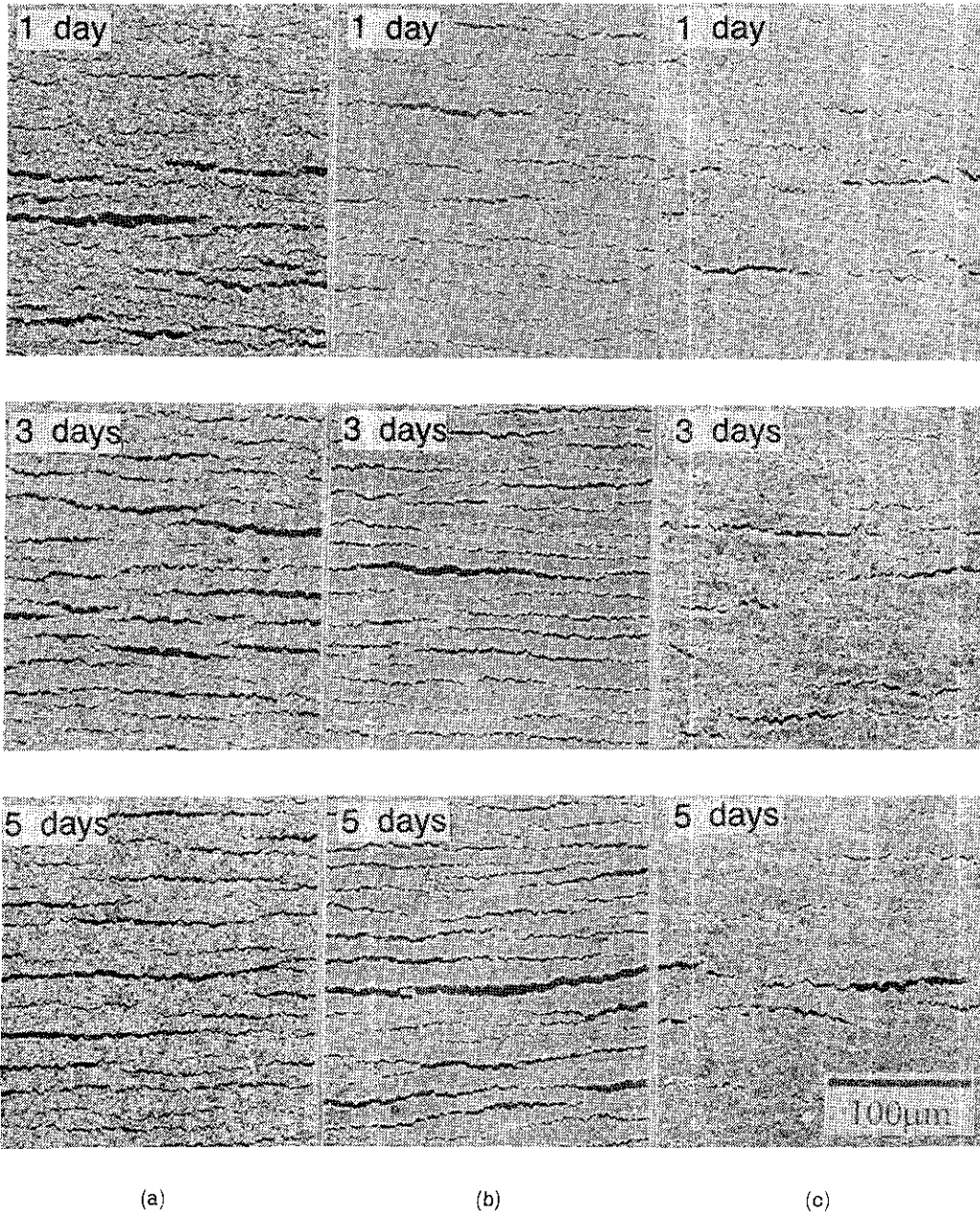


Fig. 7. SEM micrographs of 90° bent surfaces of the 80Sn-20Pb alloy electrodeposited at (a) 10A/dm² without additives, (b) 10% duty cycle & 10Hz frequency without additives, and (c) 8A/dm² with additives after burn-in test at 150°C for various times.

는 도금층의 조직 차이에 의한 물질확산속도의 차이에 기인하는 것으로 추측된다. 즉, 첨가제가 함유된 용액(Bath B)에서의 도금된 시편에서는 먼

저 형성된 금속간 화합물 층과 남아있는 도금층에 존재하는 흡착 첨가제로 인해서 η' /도금층 계면으로의 주석 및 구리 확산이 방해됨으로써 금속간

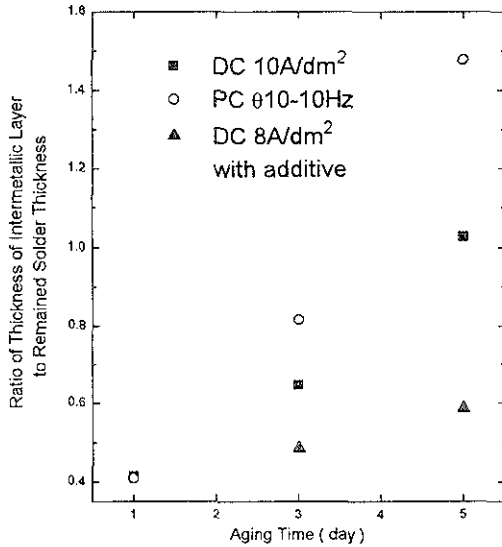


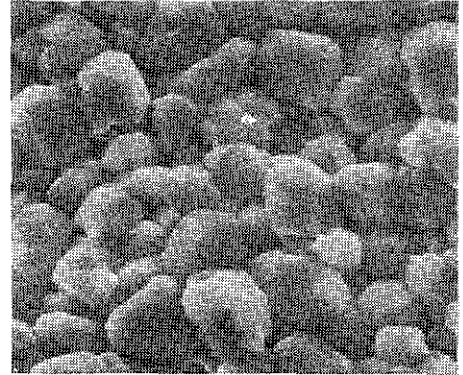
Fig. 8. Aging time vs. ratio of thickness of intermetallic compound layer to thickness of remained solder coating layer.

화합물의 두께 방향으로의 성장은 둔화되고 대신, 금속간화합물의 측면 방향으로 결정립 성장이 주로 이루어져, 금속간 화합물이 그 두께가 얇음에도 불구하고 측면방향으로 조대하면서 각진 형상을 보이는 것으로 사료된다.

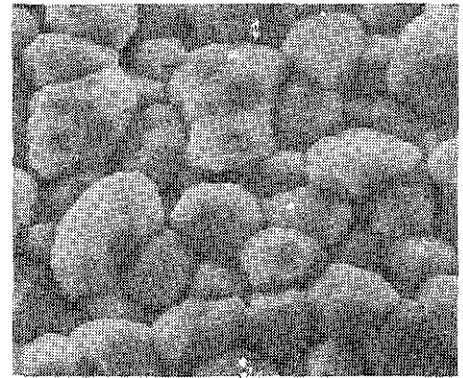
4. 결 론

1) 첨가제를 함유한 용액(Bath B)에서는 주석과 납의 음극 과전압이 첨가제를 함유하지 않은 용액에서보다 500mV 이상 증가함으로써 적류도 급시 미세한 결정립의 도금층이 일어졌고, 첨가제를 함유하지 않은 용액(Bath A)에서 펄스도금시 표면조직은 duty cycle 및 펄스주파수의 증가에 따라 펄스최대전류밀도(i_p)가 감소하여 결정립이 조대화 되면서 적류도금에서의 표면조직에 가까워지는 경향을 보였다.

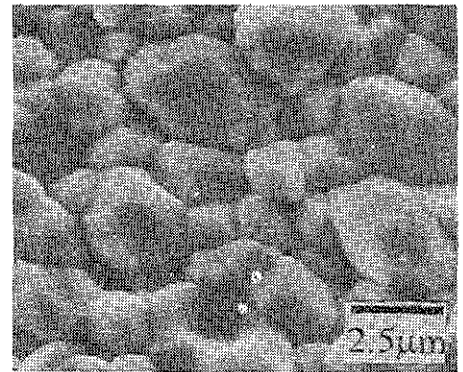
2) 80Sn-20Pb 도금층의 150°C 시효처리 결과, 기지금속인 PMC-102와 도금층 사이의 계면에서 금속간 화합물 η' 상과 ϵ 상이 형성되어 시효 시간의 증가에 따라 금속간 화합물 층의 두께가 증가하였는데, 금속간 화합물의 성장속도는 도금층의



(a)



(b)



(c)

Fig. 9. Influence of electrodeposition condition on the morphology of intermetallic compound η' ; original coating was 80Sn-20Pb alloy electrodeposited at (a) 10A/dm² without additives, (b) 10% duty cycle & 10Hz frequency without additives, and (c) 8A/dm² with additives.

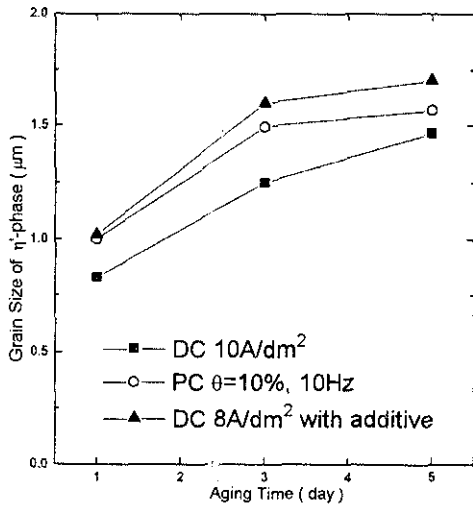


Fig. 10. Grain size of intermetallic compound formed between 80Sn-20Pb and PMC-102 Alloy during aging at 150°C in vacuum.

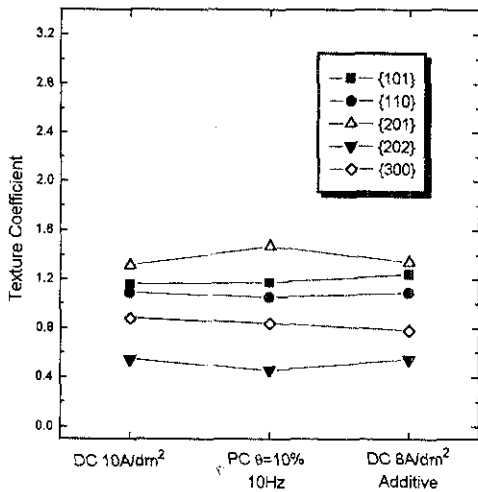


Fig. 11. Influence of plating conditions on the texture coefficients of intermetallic compound η'; aging 150°C for 3 days.

결정립이 미세한 펄스도금 시편의 경우가 가장 빨랐으며, 첨가제 함유 용액에서 도금된 시편의 경우는 도금층 내의 잔류 첨가제가 주석과 구리의 확산을 방해함으로써 가장 느렸다.

3) 150°C 시효처리된 시편을 90°굽힘 시험한 결과, 90°굽힘 시의 표면 균열 발생 빈도는 금속

간 화합물 층의 두께와 남아 있는 주석-납 도금층 두께의 상대적 비에 따라 결정되며, 남아 있는 도금층의 두께에 대한 금속간 화합물 층의 두께 비가 클수록 표면 균열 발생 빈도는 증가하였다. 결과적으로 시효에 따른 도금층의 파괴저항성은 입자미세화 첨가제를 함유한 용액에서 도금된 시편이 가장 우수한 반면 duty cycle과 펄스주파수가 각각 10%, 10Hz인 조건으로 펄스도금된 시편이 가장 열등하였다.

4) 150°C에서의 시효처리에 따라 도금층과 PMC-102사이 계면에 형성되는 금속간 화합물 층 중의 η'상(Cu₆Sn₅)은 첨가제를 함유하지 않은 용액에서 도금된 시편에서는 비교적 둥근 모양임에 반하여, 첨가제를 함유한 용액에서 도금된 시편에서는 도금층내의 잔류 첨가제가 η'/도금층 계면으로의 주석 및 구리 확산을 방해함으로써 결정립성장이 두께 방향으로의 둔화되고, 표면방향으로 주로 이루어져 크고 각진 모양으로 나타났다.

후 기

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원에 의해서 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. A. Fawzy, G. H. Sedahmed, and A. A. Mohamed : Surf. Technol., 14 (1981) 257
2. A. H. Chapman, W. B. Hampshire, and D. J. Maykuth : Plat. and Surf. Finish., 70 (1983) 40
3. R. G. Baker and T. A. Palumbo : Plat. and Surf. Finish., 70 (1983) 63
4. H. H. Manko : Solders and Soldering, McGraw-Hill, 1964.
5. M. E. Warwick and S. J. Muckett : Circuit World, 9 (1983) 5
6. P. L. Brooks and E. Gillam : Acta Metall., 18 (1970) 1181

7. K. N. Tu : *Acta Metall.*, 21 (1973) 347
8. A. Gangulee, G. C. Das, and M. B. Bever : *Metall. Trans.*, 4 (1973) 2063
9. M. van Sande, R. de Ridder, G. van Tendeloo, J. van Landuyt, and S. Amelinckx : *Phys. Stat. Sci. (a)*, 48 (1978) 383
10. M. Onishi and H. Fujibuchi : *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 16 (1975) 539
11. D. A. Unsworth and C. A. Mackay : *Trans. Inst. Met. Finish.*, 51 (1973) 85
12. P. J. Kay and C. A. Mackay : *Trans. Inst. Met. Finish.*, 54 (1976) 68
13. K. N. Tu and R. D. Thompson : *Acta Metall.*, 30 (1982) 947
14. P. E. Davis, M. E. Warwick, and P. J. Kay : *Plat. and Surf. Finish.*, 69 (1982) 72
15. P. E. Davis, M. E. Warwick, and S. J. Muckett : *Plat. and Surf. Finish.*, 70 (1983) 49
16. A. J. Sunwoo, J. W. Morris, Jr., and G. K. Lucey, Jr. : *Metall. Trans. A*, 23A (1992) 1323
17. D. S. Dunn, T. F. Martins, W. M. Sherry, and C. J. Williams : *Electronics Packaging Materials Science*, E. A. Goiss, K. N. Tu, and D. R. Uhlman, eds., MRS, Pittsburgh, PA. (1985) 129
18. D. Frear, D. Grivas, and J. W. Morris, Jr. : *J. Elect. Mater.*, 16 (1987) 181
19. L. Quan, D. Frear, D. Grivas, and J. W. Morris, Jr. : *J. Elect. Mater.*, 16 (1987) 203
20. J. O. G. Parent, D. D. L. Chung, and I. M. Bernstein : *J. Mater. Sci.*, 23 (1988) 2564
21. Q. Yiyu, F. Hongyuan, C. Dinghua, F. Fuhua, and H. Lixia : *Brazing & Soldering*, 13 (1987) 39
22. A. J. Sunwoo, H. Hayashigatani, J. W. Morris, Jr., and G. K. Lucey, Jr. : *JOM*, 43 (1991) 1
23. N. J. Spiliotis : *Metal Handbook*, 9th ed., Vol. 5, ASM (1982) 267
24. S. M. Garte and R. P. Diehl : *Plat. and Surf. Finish.*, 73 (1986) 62
25. Ishihara Research Report 92-11-2, Ishihara Plating Co.
26. 김정환, 권혁상 : 한국부식학회지, in press
27. G. B. Harris : *Phil. Mag.*, 43 (1952) 113
28. T. Pearson and J. K. Dennis : *Trans. Inst. Met. Finish.*, 69 (1991) 75
29. K. Kumar, A. Moscaritolo, and M. Brownwell : *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 2165
30. P. J. Kay, *The Joining of Metals : Practice and Performance* (1981) 131
31. B. G. LeFevre and R. A. Barczykowski : *Wire J. International*, 18 (1985) 66
32. Y. H. Kim and S. R. Lee : *J. Met. Finish. Soc. of Korea*, 22 (1989) 3
33. R. J. Geckle : *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, 14 (1991) 691
34. 조태제 : Ph. D., KAIST, (1994) 111
35. 김정환 : Ms. D., KAIST, (1994) 62